

А. Н. ЗАКГЕЙМ

Электролитические **КОНДЕНСАТОРЫ**

ГОСЭНЕРГОИЗДАТ

В книге приведены сведения о механизме формовки, электрических свойствах и структуре оксидных слоев на вентильных металлах. Излагаются основные методы расчета и способы производства алюминиевых и танталовых электролитических конденсаторов, описываются их конструкции для различных применений. Рассматриваются важнейшие характеристики современных электролитических конденсаторов и методы их испытаний.

Книга предназначена для инженерно-технических работников заводов и научных работников исследовательских институтов, производящих, разрабатывающих и потребляющих радиодетали, а также для конструкторов радиоэлектронной аппаратуры. Кроме того, книга может быть полезна студентам старших курсов электрофизических и радиотехнических факультетов высших учебных заведений, особенно, специализирующимся по радиодеталям.

Закгейм Лев Нахманович

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

М.-Л., Госэнергоиздат, 1963, 284 стр. с рис. 621. 319. 45.

Редактор *Д. М. Казарновский*

Техн. редактор *О. С. Житникова*

Сдано в производство 4/XII 1962 г. Подписано к печати 12/III 1963 г. М-23243. Формат 60 × 90^{1/16}. Печ. л. 17,75. Уч.-изд. л. 19. Бум. л. 8,88. Тираж 11500. Заказ 1894. Цена 1 р. 10 к.

Типография № 4 Ленсовнархоза. Ленинград, Социалистическая, 14.

ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
22	Формула (1-5)	τ -	δ -
163	9—8 снизу	производительность оборудования в 3—4 раза.	производительность оборудования в 3—4 раза. Существенное увеличение скорости формовки фольги для конденсаторов на низкие рабочие напряжения достигается в тампонных машинах по методу, разработанному Н. Е. Марковой, А. Г. Гонтарем, Д. С. Музылевым, О. В. Червинской, Н. А. Алисовым, М. А. Федоровой и Н. И. Горяниной. При надлежащей конструкции тампонная машина небольших размеров может давать 100 и более метров формованной фольги в час. (См. Сборник технико-экономической информации по вопросам передовой техники и технологии, вып. II, март—апрель, 1960, Воронеж, стр. 27—31).
175	Таблица 10-1, второй столбец, первая строка	90	60

Л. Н. Закгейм.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Выполненные за последние годы обширные исследования физических свойств оксидных слоев на вентильных металлах, разработка новых конструкций и методов производства электролитических конденсаторов, применение более чистых материалов и, в особенности, использование для анодов новых вентильных металлов, в первую очередь — тантала, коренным образом изменили роль и значение электролитических конденсаторов в ряду радиодеталей массового применения.

Эти изменения сделали своевременным выпуск второго переработанного и дополненного издания книги (первое издание вышло в 1954 г.). Автор надеется, что второе издание будет полезным как широкому кругу специалистов промышленности радиодеталей, так и конструкторам радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры.

При переработке книги значительное внимание было уделено освещению современных представлений о физических свойствах оксидных слоев на вентильных металлах и механизмах формовки и униполярной электропроводности. Заново написана четвертая часть, посвященная конструкции, технологии и свойствам танталовых электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов. Существенные изменения, произошедшие в конструкциях, технологии и применениях алюминиевых конденсаторов, нашли отражение при переработке глав, посвященных этим конденсаторам.

При подготовке настоящего издания большую помощь оказали автору рецензент В. Т. Ренне и редактор Д. М. Казарновский, которым автор приносит свою благодарность.

Отзывы и критические замечания по второму изданию книги автор просит направлять по адресу: Ленинград 41, Марсово поле, 1, Л. О. Госэнергоиздата.

Автор

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

<i>Глава первая. Формовка оксидных слоев на вентильных металлах</i>	7
1-1. Вентильные металлы и характер воздействия на них различных электролитов	—
1-2. Формовка оксидных слоев в электролитах, не растворяющих окись металла	11
1-3. Механизм электролитической формовки оксидных слоев на вентильных металлах	18
1-4. Формовка оксидных слоев на алюминии в электролитах, растворяющих окись металла	28
<i>Глава вторая. Структура и физические свойства оксидных слоев на вентильных металлах</i>	30
2-1. Методы получения оксидных слоев в свободном состоянии	—
2-2. Естественные оксидные слои на алюминии и тантале	32
2-3. Толщина, диэлектрическая проницаемость и напряженность электрического поля в оксидных слоях, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла	35
2-4. Структура оксидных слоев на вентильных металлах, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла	45
2-5. Электронная электропроводность тонких оксидных слоев на вентильных металлах	46
2-6. Измерения электрических характеристик тонких оксидных слоев с металлическими электродами	48
2-7. Структура оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия	54
<i>Глава третья. Выпрямляющее действие и униполярная электропроводность оксидных слоев на вентильных металлах</i>	56
3-1. Униполярная электропроводность и выпрямляющее действие оксидных слоев в электролитах	—
3-2. Электроосмотическая теория выпрямляющего действия электролитических ячеек с алюминиевым анодом	59
3-3. Электрические теории выпрямляющего действия и униполярной электропроводности оксидных слоев	62

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

<i>Глава четвертая. Общие описание электролитических конденсаторов</i> . . .	73
4-1. Технические применения тонких оксидных слоев на вентильных металлах	—

4-2. Электролитические конденсаторы с жидким электролитом . . .	74
4-3. Сухие электролитические конденсаторы	77
4-4. Оксидно-полупроводниковые конденсаторы	80
4-5. Габариты электролитических конденсаторов	81
4-6. Нормы по основным характеристикам для современных электролитических конденсаторов (зарубежные данные)	86
Глава пятая. Схемы замещения и температурно-частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов	89
5-1. Расчет схем замещения сухих электролитических конденсаторов .	—
5-2. Зависимость емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов от температуры и частоты	96
5-3. Расчет схемы замещения и зависимости емкости и тангенса угла потерь от температуры и частоты объемно-пористого электролитического конденсатора с жидким электролитом	105
Глава шестая. Тепловой расчет электролитических конденсаторов	114
6-1. Расчет распределения температуры в электролитических конденсаторах разных конструкций	—
6-2. Примеры теплового расчета электролитических конденсаторов .	119

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

АЛЮМИНИЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

Глава седьмая. Сырьевые материалы и требования к ним	124
7-1. Технические требования к материалам, применяемым в производстве алюминиевых электролитических конденсаторов	—
7-2. Основные методы быстрого контроля сырьевых материалов и полуфабрикатов в производстве электролитических конденсаторов .	131
Глава восьмая. Очистка и искусственное увеличение поверхности анодов . .	137
8-1. Различные методы увеличения поверхности анодов	—
8-2. Влияние увеличения поверхности анодов на электрические свойства конденсаторов	144
8-3. Промышленные методы травления фольги	147
8-4. Нормирование травленной анодной фольги	151
Глава девятая. Подформовка и первичная формовка анодов алюминиевых электролитических конденсаторов	154
9-1. Подформовка анодной фольги	—
9-2. Первичная формовка анодной фольги постоянным током	156
9-3. Первичная формовка анодной фольги переменным током	163
Глава десятая. Сборка алюминиевых электролитических конденсаторов . .	170
10-1. Намотка секций сухих электролитических конденсаторов	—
10-2. Рабочие электролиты и пропитка секций	176
10-3. Сборка и вторичная формовка конденсаторов	186
Глава одиннадцатая. Современные алюминиевые электролитические конденсаторы	193
11-1. Полярные алюминиевые электролитические конденсаторы для радиотехнической аппаратуры	—
11-2. Электролитические конденсаторы для установок импульсного освещения	198
11-3. Неполярные алюминиевые электролитические конденсаторы и электролитические конденсаторы переменного тока	201

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

ТАНТАЛОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

<i>Глава двенадцатая. Объемно-пористые танталовые конденсаторы с жидким электролитом</i>	204
12-1. Танталовые порошки, проволока и жечь для изготовления анодов	—
12-2. Основные операции при изготовлении танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов	209
12-3. Современные объемно-пористые танталовые электролитические конденсаторы	214
<i>Глава тринадцатая. Танталовые электролитические конденсаторы с обкладками из фольги</i>	220
13-1. Методы изготовления сухих танталовых электролитических конденсаторов	—
13-2. Современные сухие танталовые электролитические конденсаторы	224
<i>Глава четырнадцатая. Оксидно-полупроводниковые конденсаторы и другие новые типы конденсаторов с оксидной изоляцией</i>	229
14-1. Методы изготовления танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов	—
14-2. Современные оксидно-полупроводниковые конденсаторы	232
14-3. Новые типы конденсаторов с оксидной изоляцией	239

ЧАСТЬ ПЯТАЯ

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

<i>Глава пятнадцатая. Основные характеристики электролитических конденсаторов</i>	244
15-1. Ток утечки и сопротивление изоляции электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов	—
15-2. Емкость, полное сопротивление и тангенс угла потерь электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов	248
15-3. Изменения характеристик электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов при длительной эксплуатации	256
15-4. Изменение характеристик электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов при длительном хранении	263
15-5. Надежность электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов	267
<i>Глава шестнадцатая. Методы испытания электролитических конденсаторов</i>	271
16-1. Общие условия измерения характеристик электролитических конденсаторов	—
16-2. Измерения тока утечки	273
16-3. Измерение емкости и тангенса угла потерь	274
16-4. Эксплуатационные испытания электролитических конденсаторов	278
Литература	280

ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ФОРМОВКА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

§ 1-1. Вентильные металлы и характер воздействия на них различных электролитов

В электролитических конденсаторах в качестве диэлектрика используется тонкий слой окисла металла, образованный специальным электрохимическим методом на одной или на обеих обкладках конденсатора.

Возможность регулировать толщину оксидного слоя в широких пределах от нескольких сотых долей микрона до 1—1,5 мк определяет главное преимущество электролитических конденсаторов — их малые габариты по сравнению с конденсаторами других типов.

В основе разработок и технических усовершенствований электролитических конденсаторов лежат длительно ведущиеся исследования свойств оксидных слоев, образующихся на ряде металлов при анодном окислении их в некоторых электролитах.

Характерным для этой группы металлов является образование на их поверхности более или менее тонкого слоя окисла металла при включении металла в качестве анода в электролитической ячейке, заполненной соответствующим электролитом и собранной по схеме рис. 1-1. Образовавшийся на аноде слой окисла металла обладает диэлектрическими свойствами, вследствие чего, по мере увеличения его толщины, падение напряжения на электролитической ячейке при постоянной силе тока возрастает, или сила тока при постоянном напряжении на ней убывает.

Существенной особенностью оксидных слоев, образовавшихся на аноде в процессе электрохимического окисления, является униполярная электропроводность во многих электролитах. В таких электролитах оксидные слои запирают электрический ток при анодном включении металла, покрытого оксидом, и пропускают ток при его включении в качестве катода.

Образование диэлектрических оксидных слоев с униполярной электропроводностью в электролитической ячейке установлено в на-

стоящее время для большой группы металлов, в состав которой входят: тантал, ниобий, цирконий, алюминий, титан, висмут, сурьма, магний, цинк, кадмий, вольфрам, олово, железо, серебро, гафний и кремний.

Эти металлы получили название вентильных металлов.

Исследования последних лет показали, что униполярная электропроводность в оксидных слоях на вентильных металлах имеет место не только в электролитической ячейке. У некоторых вентильных металлов асимметрия электропроводности установлена и тогда, когда второй обкладкой является электронный полупроводник или металл.

Характер процесса образования оксидного слоя на вентильном металле (процесса формовки), его скорость, величина максималь-

ного падения напряжения в оксидном слое, толщина образующихся слоев, их свойства и структура определяются в первую очередь комбинацией вентильного металла и электролита.

Наилучшими характеристиками отличаются оксидные слои на тантале, ниобии, цирконии и алюминии. Широкое техническое применение в настоящее время нашли тантал и алюминий. Соответственно этому наиболее полно и подробно исследованы процессы формовки и свойства оксидных слоев на алюминии и тантале.

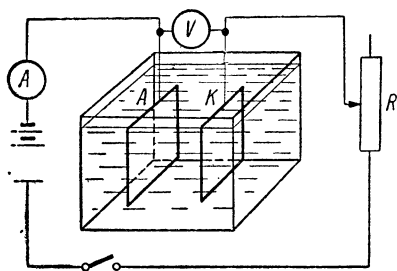


Рис. 1-1. Схема включения электролитической ячейки

По своему влиянию на процесс формовки алюминия, на характеристики и структуру оксидных слоев на нем все электролиты могут быть разбиты на три основных группы.

К первой группе относятся многочисленные электролиты, не растворяющие или слабо растворяющие алюминий и окись алюминия. Главными представителями этой группы, широко используемыми в производстве электролитических конденсаторов, являются растворы борной кислоты, буры и лимонной кислоты. При анодном включении в таких электролитах на поверхности алюминия откладывается слой, состоящий из окиси алюминия Al_2O_3 , с высокими диэлектрическими свойствами. Падение напряжения в оксидном слое при соответствующем выборе электролита достигает значений до 1500 в. При длительной формовке толщина оксидного слоя на аноде достигает равновесного значения, определяющегося напряжением формовки и лежащего в пределах от 0,01 до 1,5 мк.

Электролиты этой группы используются в производстве электролитических конденсаторов для создания на обкладке конденсатора слоя окисла металла, служащего диэлектриком конденсатора.

Ко второй группе относятся электролиты, не растворяющие или слабо растворяющие алюминий и хорошо растворяющие окись алюминия. К электролитам этой группы относятся серная, щавелевая,

хромовая и янтарная кислоты. При анодном включении в этих электролитах в первый период формовки на поверхности алюминия образуется тонкий слой окиси алюминия Al_2O_3 , причем падение напряжения в прианодном слое, в зависимости от состава электролита и режима формовки, достигает значений от 6 до 60 в. При продолжении формовки падение напряжения в прианодном слое и сила тока через ячейку остаются постоянными, а на алюминиевом аноде продолжает наращиваться слой окиси алюминия. Длительной формовкой можно отложить значительно более толстые слои, чем в электролитах первой группы, причем при соблюдении известных предосторожностей толщина оксидных слоев в этих электролитах может быть доведена до 0,5—0,6 мм. Образующиеся в электролитах этой группы «толстые» слои отличаются значительной пористостью и состоят из гидратов окиси алюминия с примесью алюминиевых солей той кислоты, в которой ведется электролиз. В сухом состоянии эти слои отличаются довольно высокими диэлектрическими свойствами, резко ухудшающимися, однако, при увлажнении.

Оксидные слои этого типа широко применяются в технике для антикоррозионных и декоративных покрытий алюминия и его сплавов, а также в качестве термостойкой электрической изоляции алюминиевых проводов и элементов, работающих при низком напряжении.

В производстве электролитических конденсаторов оксидные слои, формованные в электролитах второй группы, могут быть использованы непосредственно в качестве диэлектрика в конденсаторах на низкие рабочие напряжения (до 30—50 в). В конденсаторах на более высокие рабочие напряжения оксидные слои этого типа используются как защитные покрытия, под которые наносится диэлектрический оксидный слой в электролитах первой группы.

К третьей группе относятся электролиты, агрессивные по отношению к алюминию и образующие легкорастворимые соединения алюминия. В эту группу прежде всего входят щелочи и соляная кислота и ее соли. При анодном включении в таких электролитах алюминий растворяется и переходит в виде ионов в раствор. Падение напряжения в прианодном слое в этом процессе не превосходит нескольких вольт. Оксидного слоя на алюминии при электролизе в электролитах этой группы не образуется. При длительном проведении процесса алюминий заметно растворяется.

Если учесть наличие на поверхности алюминия весьма тонкого слоя окиси алюминия, который всегда быстро возникает на поверхности металла на воздухе и который, в отличие от искусственно созданного оксидного слоя, называют «естественным» или «воздушным» оксидным слоем, то можно уяснить себе разницу в характере растворения алюминия в щелочах и хлоросодержащих растворах.

В щелочных электролитах естественный оксидный слой растворяется с образованием алюминатов. Соответственно этому поверхность алюминия оказывается незащищенной, и он равномерно растворяется в электролите.

В хлоросодержащих электролитах растворение алюминия не идет равномерно.

В присутствии воды ионы хлора также вступают в соединение с оксидным слоем, причем реакция эта не протекает столь быстро, как, например, реакция между щелочами и этим слоем. Ионы хлора, подходя к алюминиевому аноду, покрытому тонким естественным слоем окиси алюминия, разрушают его в отдельных наиболее слабых и тонких местах. По этим местам электролит приходит в соприкосновение с алюминием, и здесь начинается бурная реакция алюминия с хлором. Соседние участки поверхности алюминия, покрытые более толстыми слоями оксида, остаются защищенными и не подвергаются воздействию хлора. Вследствие этого растворение алюминия в хлоросодержащих электролитах идет крайне неравномерно, и поверхность алюминиевого анода после электролиза в таких растворах представляет собой чередование углублений, по которым протекала реакция алюминия с хлором, с участками, оставшимися защищенными и не подвергшимися разрушению.

Следует указать, что в электролитах этой группы указанные выше процессы растворения алюминия протекают достаточно интенсивно и в отсутствие внешнего напряжения.

При этом вследствие наличия в алюминии включений других металлов (железа, меди) в присутствии электролита образуются микроэлементы, в которых алюминий служит анодом. Таким образом, и в этом случае травление алюминия носит электрохимический характер. Чем чище алюминий, чем меньше он содержит включений других металлов, тем менее интенсивно идет травление алюминия при отсутствии внешнего напряжения. Вследствие этого в промышленной практике для травления очень чистого алюминия (с содержанием алюминия 99,95—99,99%), который применяется в настоящее время для изготовления анодов электролитических конденсаторов, применяется почти исключительно электрохимическое травление.

Электролиты третьей группы применяются в производстве электролитических конденсаторов во вспомогательных операциях: щелочи — для очистки алюминиевых анодов от поверхностных загрязнений перед формовкой, хлоросодержащие кислоты и соли — для искусственного увеличения поверхности обкладки с целью увеличения емкости конденсаторов.

Приведенная классификация является ориентировочной и схематичной. Существуют электролиты, которые не укладываются строго в рамки рассмотренных трех групп: В ряде электролитов, относимых обычно к первой группе, имеются электролиты, заметно растворяющие окись алюминия. В них формовка имеет существенные отклонения от закономерностей, характерных для электролитов первой группы, и они, по существу, представляют собой переход к электролитам второй группы.

Несмотря на это, даже такая схематичная классификация представляется целесообразной, так как позволяет ввести определенный порядок в изложение обширного экспериментального материала, не нашедшего еще во многих случаях удовлетворительного теоретического толкования.

Аналогичная классификация возможна и для других вентильных

металлов, хотя не для каждого из них существуют электролиты, которые могут быть отнесены по характеру своего действия ко всем трем упомянутым группам.

Так, например, для тантала и ниобия почти все электролиты относятся к электролитам первой группы. Эти вентильные металлы отличаются тем, что легко образуют тонкие однородные слои Ta_2O_5 для тантала и Nb_2O_5 для ниобия практически во всех электролитах. Для тантала, однако, известны и сложные электролиты, в которых происходит неравномерное растворение поверхности металла при анодном включении. Такими электролитами являются, например, растворы трихлоруксусной кислоты и трихлорацетата натрия или $CaCl_2$ и NH_4Br в метиловом спирте, и они могут быть отнесены к электролитам третьей группы.

Для титана при формовке в серной кислоте наблюдается наращивание оксидной пленки при постоянном падении напряжения в прианодном слое и постоянной плотности тока.

Этот электролит является для титана, по-видимому, электролитом второй группы.

Для других вентильных металлов большинство изученных электролитов может быть отнесено к первой группе, причем некоторые из них заметно растворяют окись металла и являются промежуточными между первой и второй группой.

§ 1-2. Формовка оксидных слоев в электролитах, не растворяющих окись металла

Формовку анодов в электролитической ячейке, изображенной на рис. 1-1, можно вести, поддерживая силу тока через ячейку и, следовательно, плотность тока на аноде постоянной. Для этого, по мере образования оксидного слоя на аноде, следует выводить реостат, компенсируя увеличение внутреннего сопротивления ячейки уменьшением сопротивления внешней цепи. При таком методе формовки вольтметр, приключенный к электролитической ячейке, будет показывать все возрастающее напряжение.

Если плотность тока не очень велика и удельное сопротивление электролита мало, то показания вольтметра будут с достаточной точностью соответствовать падению напряжения на оксидном слое, образуемом на аноде (при формовке в электролитах с большим удельным сопротивлением или при больших плотностях тока должна быть сделана поправка, учитывающая падение напряжения в электролите).

Зависимость напряжения на оксидном слое от времени при поддержании постоянной плотности тока представится кривой, изображенной на рис. 1-2.

Скорость формовки в этом случае характеризуется скоростью возрастания напряжения на ячейке. На рис. 1-2 она может быть определена по наклону кривой к оси абсцисс.

Как видно из рисунка, в первый период формовки напряжение возрастает приблизительно линейно со временем. После того как

напряжение достигает определенного значения, зависящего от комбинации вентильного металла и электролита, скорость формовки уменьшается (первый перегиб на кривой рис. 1-2).

При напряжении, соответствующем первому перегибу, на поверхности анода появляются мелкие искры. Это напряжение называют напряжением искрения.

При дальнейшем прохождении тока через ячейку интенсивность искрения возрастает, но формовка продолжается, и напряжение на ячейке, хотя и более медленно, но растет. После достижения определенного напряжения (второй перегиб на кривой рис. 1-2) интенсивность искрения становится весьма значительной, искрение сопровож-

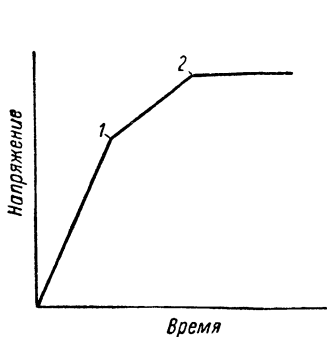


Рис. 1-2. Зависимость напряжения от времени при постоянной плотности тока

1 — первый перегиб; 2 — второй перегиб

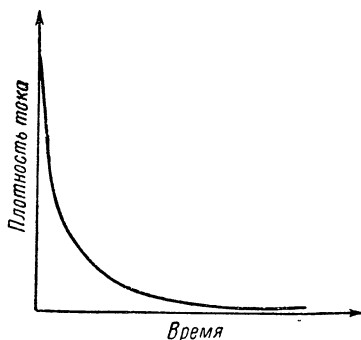


Рис. 1-3. Зависимость плотности тока от времени при постоянном напряжении

дается слышимым потрескиванием и заметными колебаниями напряжения в цепи электролитической ячейки. Начиная с этого момента, дальнейшая формовка практически прекращается. Напряжение, соответствующее второму перегибу на кривой рис. 1-2, принято называть максимальным напряжением.

Формовку анода в электролитической ячейке рис. 1-1 можно вести также, поддерживая напряжение на ячейке постоянным. Для этого с самого начала опыта к зажимам ячейки прикладывают полное напряжение, до которого желательно заформовать анод. При таком ведении формовки плотность тока на аноде изменяется с течением времени. В первый момент после включения ячейки плотность тока определяется удельным сопротивлением электролита; по мере отложения оксидного слоя на аноде она убывает, стремясь к постоянному остаточному значению.

Если напряжение, при котором ведется формовка, ниже напряжения искрения, то зависимость плотности тока от времени может быть представлена кривой, изображенной на рис. 1-3.

Как формовка при постоянной плотности тока, так и формовка при постоянном напряжении приводят к отложению на аноде тонкого

сплошного слоя окиси металла, имеющего в некоторых случаях интерференционную окраску.

При изменении полярности на ячейке, даже если формовка велась в течение длительного времени, ячейка пропускает значительные токи. Таким образом, ячейка с заформованным анодом представляет собой клапан, запирающий ток в одном направлении и пропускающий в противоположном.

После достаточно длительной формовки электролитическая ячейка с анодом из клапанного металла представляет собой электрическую емкость, величина которой для каждого клапанного металла определяется только напряжением на оксидном слое, при котором закончилась формовка, и не зависит от состава электролита и режима формовки.

Формовка протекает в соответствии с приведенными закономерностями только в таких электролитах, которые практически не растворяют оксидный слой, образующийся на аноде. Для каждого клапанного металла существует более или менее обширная группа электролитов, не растворяющих или слабо растворяющих окись металла [Л. 1].

Так, например, для тантала, ниобия и циркония, как уже упоминалось, этому требованию удовлетворяют практически все водные электролиты, кроме плавиковой кислоты.

Алюминий хорошо формуется в целом ряде водных растворов слабых кислот и солей, для которых логарифм концентрации водородных ионов (pH) лежит в пределах от 4 до 7,5.

К этим электролитам относятся водные растворы кислот борной (H_3BO_3) и лимонной [$HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$], буры ($Na_2B_4O_7$), бора аммония [$(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$], углекислого аммония [$(NH_4)_2CO_3$], молибдата аммония [$(NH_4)_2MoO_4$], вольфрамата аммония [$(NH_4)_2WO_4$] и др.

Висмут формуется в водных растворах углекислого аммония [$(NH_4)_2CO_3$], молибдата натрия (Na_2MoO_4) и комплексных соединений [$K_3Fe(CN)_6$], [$K_2Pt(CN)_4$] и др.

Сурьма формуется в водных растворах сернокислого натрия (Na_2SO_4), углекислого аммония [$(NH_4)_2CO_3$], в растворах комплексных соединений [$K_2Ni(CN)_4$], [$K_2Pt(CN)_4$] и др.

Помимо перечисленных электролитов, клапанные металлы могут формоваться и в растворах, существенно растворяющих оксидный слой; однако в подобных растворах описанные выше закономерности формовки искажаются.

При длительной формовке в электролитах, заметно растворяющих окись металла, является характерным осаждение в электролите окиси металла или его соли и получение, при прочих равных условиях, более толстого и пористого слоя на металле, чем при формовке в растворах, не растворяющих окись металла.

Примерами таких электролитов являются: для алюминия — сернокислый натрий (Na_2SO_4), фосфорная кислота (H_3PO_4); для висмута — бора ($Na_2B_4O_7$), едкий калий (KOH); для сурьмы — хромовокислый калий (K_2CrO_4), едкий натрий (NaOH); для олова — концентрированная серная кислота (H_2SO_4) и т. п.

В таких электролитах максимальное напряжение зависит от плотности тока при формовке и от температуры электролита, причем оно тем меньше, чем больше плотность тока и чем выше температура.

Формовка оксидных слоев на вентильных металлах может быть осуществлена не только в водных растворах, но и в электролитах с неводными растворителями. Опыты по формовке алюминия в растворе борной кислоты в этиловом спирте и тантала в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в метиловом, этиловом, пропиловом и изоамиловом спиртах показали, что во всех этих электролитах на поверхности вентильных металлов также откладывается оксидный слой. Толщина этого слоя не зависит от со-

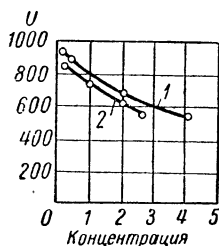


Рис. 1-4. Зависимость напряжения искрения на алюминии от концентрации электролита

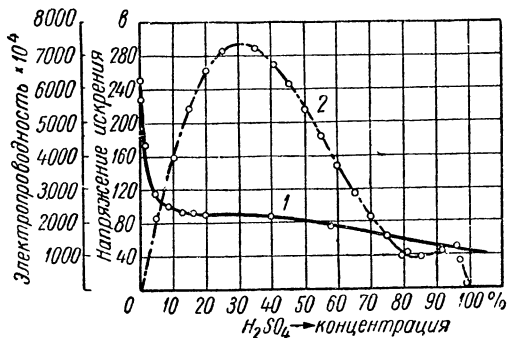


Рис. 1-5. Зависимость напряжения искрения на тантале (1) и электропроводности электролита (2) от концентрации серной кислоты

става электролита и при одинаковом напряжении формовки равна толщине слоя, получаемого в водных электролитах.

Так же хорошо формируются вентильные металлы и в растворах многоатомных спиртов. Электролиты на основе глицерина и этиленгликоля позволяют получить при формовке тонкий слой окиси металла. Эти электролиты применяются в производстве электролитических конденсаторов.

Имеются исследования по формовке алюминия и тантала в расплавленных солях KNO_3 , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др., показывающие, что и в этих средах при прохождении тока на аноде откладывается тонкий слой окиси металла.

При формовке в электролитах, не растворяющих окись металла, напряжение искрения сильно зависит от концентрации электролита и в меньшей степени от плотности тока и температуры. Характер зависимости напряжения искрения от концентрации электролита для алюминия в растворах лимонной кислоты с добавкой молибдата аммония (1) и борной кислоты с добавкой буры (2) представлен на рис. 1-4 (измерения В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтера) [Л 2].

Зависимость напряжения искрения для тантала от концентрации серной кислоты при формовке плотностью тока 1 ма/см^2 при 20°C

представлена на рис. 1-5 [измерения Бэра (W. Bär)] [Л. 3]. На этом же рисунке дана зависимость электропроводности раствора от концентрации.

Зависимость напряжения искрения для тантала при формовке в водных растворах борной кислоты и серной кислоты от концентрации, по измерениям Л. Г. Горской, приведены в табл. 1-1.

На рис. 1-6 и 1-7 приведены кривые формовки ниобия и циркония при различных плотностях тока и различных температурах

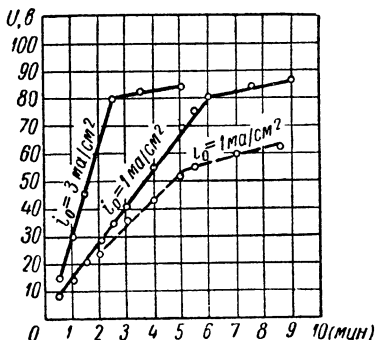


Рис. 1-6. Зависимость напряжения от времени при формовке ниобия в растворе 10 г H_2SO_4 в 1 л воды при различных плотностях тока

Сплошные кривые — температура $20^\circ C$; прерывистая — температура $60^\circ C$

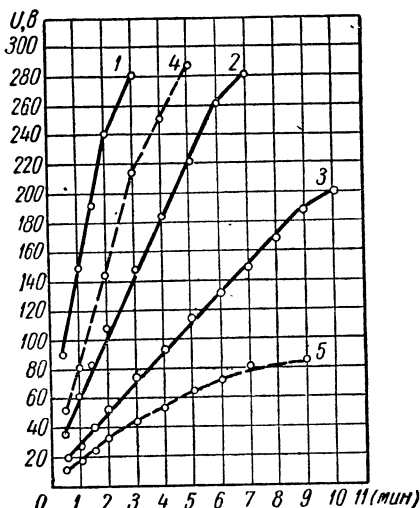


Рис. 1-7. Зависимость напряжения от времени при формовке циркония в растворе 30 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л воды при различных плотностях тока

Температура $20^\circ C$: 1 — $j = 7,5 \text{ ма/см}^2$; 2 — $j = 4,0 \text{ ма/см}^2$; 3 — $j = 2,0 \text{ ма/см}^2$.
Температура $98^\circ C$: 4 — $j = 7,5 \text{ ма/см}^2$; 5 — $j = 2,0 \text{ ма/см}^2$

Таблица 1-1

Зависимость напряжения искрения для тантала от концентрации
(формовка при плотности тока 1 ма/см^2 при $20^\circ C$)

Электролит	Концентрация, г/л	Напряжение искрения, в
Борная кислота	30	420
» »	15	470—510
» »	5	520—550
» »	1	600—650
» »	0,5	640—680
Серная кислота	50	140
» »	10	150
» »	5	195
» »	1	230
» »	0,5	250

(по измерениям А. П. Беловой). Эти кривые характеризуют влияние плотности тока и температуры на напряжение искрения.

Поскольку удельное объемное сопротивление электролитов зависит от концентрации, может быть установлена известная связь между напряжением искрения и удельным сопротивлением электролита.

В не очень широком интервале изменений концентрации электролита зависимость напряжения искрения от удельного сопротивления удовлетворяет уравнению:

$$U_{\text{искр}} = a \lg \rho + b, \quad (1-1)$$

где

ρ — удельное сопротивление электролита;
 a и b — постоянные величины.

При формовке в одном и том же электролите и при одной и той же плотности тока напряжение искрения на разных вентильных металлах имеет различные значения.

В табл. 1-2 представлены напряжения искрения в растворе буре и борной кислоты определенной концентрации при плотности тока 2 ма/см^2 и температуре 20°C для разных вентильных металлов [Л. 11].

Таблица 1-2

Зависимость напряжения искрения от рода вентильного металла

Вентильный металл	Напряжение искрения, в
Тантал	188
Висмут	119
Сурьма	83
Алюминий	259

Максимальное напряжение не зависит от плотности тока и температуры, поскольку изменения этих величин не влия-

ют на растворение вентильного металла в электролите. Фактором, определяющим величину максимального напряжения, является концентрация аниона в электролите. Растворы с одинаковой ионной концентрацией, но с весьма различной общей концентрацией, дают приблизительно одинаковые значения максимального напряжения (см. табл. 1-3) [Л. 1].

Таблица 1-3

Зависимость максимального напряжения от ионной концентрации электролита для алюминия

Электролит	Общая концентрация в долях нормальной	Ионная концентрация	Максимальное напряжение, в
$\text{NH}_4\text{OH}'$	5,4	0,0111	540
$\text{Na}\cdot\text{OH}'$	5,4	1,5	37
$\text{Na}\cdot\text{OH}'$	0,0118	0,0111	590
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{H}$	3,5	0,0079	620
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{Na}$	3,5	0,8	266
$\text{CH}_3\text{COO}'\text{Na}$	0,0084	0,0079	720

Существенное влияние на величину максимального напряжения оказывает род аниона. При ионной концентрации, равной 0,05 нормальной, максимальное напряжение для тантала и алюминия в водных растворах, анионы которых не содержат металлов, приблизительно равно 450 в. Присутствие металла в анионе понижает значенные максимального напряжения до некоторой величины, характерной для данного металла и почти не зависящей от самого аниона. Наиболее резко понижают максимальное напряжение анионы, содержащие металлы: Au, Mn, Rh, Pd, Ir и Pt.

При возрастании ионной концентрации электролита максимальное напряжение убывает. Измерения во многих электролитах на тантале и алюминии показали, что отношение максимальных напряжений в растворах с 0,5-нормальной ионной концентрацией к максимальным напряжениям в растворах с 0,05-нормальной ионной концентрацией составляет приблизительно 0,49.

Влияние катионов на величину максимального напряжения незначительно. Однако можно отметить, что присутствие в катионах тех металлов, которые резко снижают максимальное напряжение, входя в состав анионов, ведет также к понижению максимального напряжения.

Таблица 1-4

Скорость формовки тантала при плотности тока 2 ма/см²
и температуре 0° С в различных электролитах

Электролит	Скорость формовки при 20 в, в/мин	Скорость формовки при 100 в, в/мин	Скорость формовки при 140 в, в/мин
(NH ₄) ₂ CO ₃	33,0	43,5	50,5
H ₂ SO ₄	38,4	42,0	42,0
KMnO ₄	33,6	—	—
Na ₂ B ₄ O ₇	42,0	48,0	51,5
K ₂ Cr ₂ O ₇	39,6	—	—

Скорость формовки, которая, как упоминалось выше, характеризуется наклоном кривой на рис. 1-2 к оси абсцисс, определяется при напряжениях ниже напряжения искрения природой вентильного металла, температурой электролита и плотностью тока. Колебания скорости формовки одного и того же вентильного металла в различных электролитах при одинаковой плотности тока и одинаковой температуре незначительны. В табл. 1-4 приведены данные о скорости формовки для тантала при постоянной плотности тока в различных электролитах.

Для практического выбора режима формовки в производстве эле-

Таблица 1-5

Зависимость скорости формовки
от плотности тока

Плотность тока, ма/см ²	Скорость формовки, в/мин
1	5
2	10
6	20
10	80

ктролитических конденсаторов существенное значение имеет зависимость скорости формовки от плотности тока. В табл. 1-5 представлена эта зависимость для алюминия в растворе лимонной кислоты с добавками молибденовокислого аммония и аммиака при температуре 95—98° С, по данным В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтера [Л. 2].

Этими же авторами было показано, что скорость формовки практически не зависит от концентрации электролита.

Кривые рис. 1-6 и 1-7 также характеризуют зависимость скорости формовки от плотности тока и температуры. Из этих кривых видно, что с повышением плотности тока скорость формовки увеличивается, а с повышением температуры убывает.

§ 1-3. Механизм электролитической формовки оксидных слоев на вентильных металлах

При анодном включении вентильного металла в электролитической ячейке по схеме рис. 1-1 на поверхности металла образуется тонкий оксидный слой, который разделяет металл и электролит.

Увеличение толщины слоя возможно при условии, что образовавшаяся пленка проницаема для ионов металла или ионов кислорода и не препятствует реакции между ними.

Н. Кабрера и Н. Ф. Мотт (N. Cabrera and N. F. Mott) [Л. 4], предложившие в 1948 г. теорию образования оксидных слоев на металлах, исходили из предположения, что ионы металла могут выходить в оксидный слой,

преодолевая на границе металл-оксид потенциальный барьер. Энергетическая схема для иона металла, переходящего в оксидный слой, по представлениям этих исследователей, изображена на рис. 1-8. Положение P характеризует энергию иона в металле, положение Q — в междупространстве оксидного слоя. При обычных температурах и в отсутствие электрического поля тепловое движение не может перебросить сколь-нибудь значительное число ионов из металла в оксидный слой. Вследствие этого, если к ячейке не приложено напряжение, возрастание толщины оксидного слоя невозможно.

При наложении напряжения в оксидном слое появляется электрическое поле E , которое понижает высоту барьера на величину aEq , где q — заряд иона металла. Высокая напряженность поля E , вследствие очень малой начальной толщины оксидного слоя, делает возможным переход ионов металла в оксидный слой. Кабрера и Мотт предполагают, что перешедшие в оксидный слой ионы металла свободно перемещаются полем к границе оксид-электролит, не образуя в слое объемного заряда. На этой границе ионы металла вступают в реакцию с ионами электролита, обеспечивая увеличение толщины слоя.

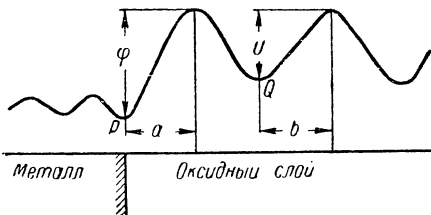


Рис. 1-8. Схема потенциальной энергии иона металла вблизи границы металл — оксидный слой

В этих предположениях Кабрера и Мотт выводят для скорости увеличения толщины слоя выражение:

$$\frac{dx}{dt} = N \nu V e^{-\frac{(\varphi - aEq)}{kT}}, \quad (1-2)$$

где

- x — толщина оксидного слоя;
- t — время;
- N — число ионов металла на 1 см^2 его поверхности;
- ν — частота колебаний ионов на поверхности металла по направлению нормали к ней;
- V — объем оксидного слоя, содержащий 1 ион металла;
- φ — высота потенциального барьера;
- a — половина ширины барьера;
- E — напряженность электрического поля в оксидном слое;
- q — заряд иона металла;
- k — постоянная Больцмана и
- T — абсолютная температура.

Из уравнения (1-2) можно получить для плотности ионного тока в оксидном слое:

$$j = N \nu q e^{-\frac{(\varphi - aEq)}{kT}}. \quad (1-3)$$

Таким образом, в соответствии с представлениями Кабреры и Мотта, формовка осуществляется транспортом положительных ионов металла через оксидный слой к электролиту и наращивание оксидного слоя происходит на границе оксид-электролит. Уравнения (1-2) и (1-3) характеризуют зависимость скорости увеличения толщины оксидного слоя и ионного тока от напряженности поля и температуры.

Вермилия (D. A. Vermilyea) [Л. 5], исследуя скорость растворения оксидных слоев на тантале, формованных в разных электролитах, в плавиковой кислоте, показал, что в неводных электролитах (раствор буре в этиленгликоле) на поверхности металла образуется оксидный слой, отличающийся повышенной скоростью растворения. При формовке в водных электролитах (1% раствор Na_2SO_4) слой однороден по всей толщине, представляет собой Ta_2O_5 и отличается малой скоростью растворения в плавиковой кислоте; при формовке в крепкой серной кислоте слой также однороден по всей толщине, но отличается повышенной скоростью растворения в плавиковой кислоте и аналогичен по структуре слою, образуемому в неводных электролитах.

Если отформовать оксидный слой на тантале в 1% водном растворе Na_2SO_4 до толщины $225 \text{ \AA}$ и затем продолжить формовку в 80% H_2SO_4 , то при растворении полученного оксидного слоя в HF скорость растворения верхнего слоя, отформованного в крепкой серной кислоте, резко повышена по сравнению со скоростью растворения слоя Ta_2O_5 , прилегающего к металлу и отформованного в водном растворе Na_2SO_4 .

Скорость изменения оптической толщины оксидных слоев, формованных в водном растворе Na_2SO_4 (1), последовательно в том же водном растворе и в крепкой серной кислоте (2) и только в крепкой сер-

ной кислоте (3) при травлении в плавиковой кислоте представлена на рис. 1-9.

Из описанного опыта следует, что при дополнительной формовке в крепкой серной кислоте слой Ta_2O_5 , первоначально отформованный в водном растворе Na_2SO_4 , оставался на поверхности металла, увеличив немного свою толщину. Это возможно только в том случае, если ионы тантала перемещаются через оксидный слой к электролиту и

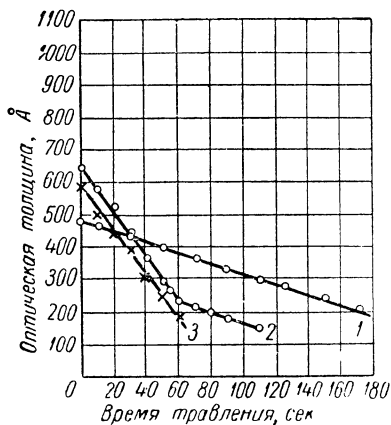


Рис. 1-9. Зависимость оптической толщины оксидного слоя от времени воздействия плавиковой кислоты

1 — слой формован в 1% водном растворе Na_2SO_4 ; 2 — слой формован сначала в 1% водном растворе Na_2SO_4 и ватем в 80% растворе H_2SO_4 ; 3 — слой формован в 80% растворе H_2SO_4

вступают на внешней поверхности оксидного слоя в реакцию с кислородом, или, если ионы кислорода перемещаются через оксидный слой к поверхности металла, окисляя ее в такой же степени, в какой за равное время на внешней поверхности часть слоя Ta_2O_5 перейдет в структуру, характерную для формовки в крепкой серной кислоте (с повышенной растворимостью в HF). Поскольку в специальном опыте было показано, что никаких изменений слоя Ta_2O_5 при длительном воздействии крепкой серной кислоты не происходит, следует считать доказанным, что наращивание слоя Ta_2O_5 происходит на границе оксид-электролит вследствие перемещения ионов тантала через оксидный слой.

Таким образом, эта работа экспериментально подтвердила предположение Кабрера и Мотта о перемещении ионов тантала через оксидный слой и наращивании оксидного слоя на границе оксид-электролит.

Полученная из теории Кабрера и Мотта связь плотности ионного тока и напряженности поля может быть экспериментально проверена. Из уравнения (1-3) следует:

$$\tau = \frac{\partial E}{\partial \ln j} = \frac{k}{aq} T. \quad (1-4)$$

Это соотношение было использовано для проверки выводов теории Кабрера и Мотта.

Вермилия [Л. 6] произвел эту проверку для тантала, определяя толщину оксидного слоя оптическим методом и вычисляя напряженность поля делением приложенного к электролитической ячейке напряжения на толщину оксидного слоя (при этом вносилась поправка на падение напряжения в электролите). Эта работа показала, что предсказанная теорией Кабрера и Мотта пропорциональность величины τ абсолютной температуре не оправдывается. В интервале температур от 0° до $80^\circ C$ величина τ не зависит от температуры. Не обнаружил

температурной зависимости величины τ для тантала в интервале температур от 20° до 60° С и Юнг (L. Young) [Л. 7].

Эти исследования привели к необходимости внести уточнения в теорию Кабрера и Мотта. Положенное в основу теории Кабрера и Мотта предположение о том, что ионы металла, перешедшие через потенциальный барьер на границе металл-оксидный слой, перемещаются в оксидном слое, не создавая объемного заряда, можно считать справедливым только для очень тонких оксидных слоев (около $100 \text{ \AA}$). При формовке оксидных слоев на тантале толщина их достигает нескольких тысяч ангстрем, и при таких толщинах возможно образование объемного заряда в оксидном слое.

В 1952 г. Хэринг (H. E. Haring) [Л. 8], разрабатывая качественную теорию выпрямляющего действия электролитических ячеек, обосновал образование объемного заряда в оксидном слое на тантале.

По представлениям, развитым этим исследователем, при анодном включении тантала в электролитической ячейке на границе металл-электролит возникает двойной слой, состоящий из положительных ионов тантала со стороны металла и отрицательных ионов кислорода со стороны электролита. Тантал не растворяется в электролите, вследствие чего ионы тантала и кислорода накапливаются в двойном слое, пока заряды не создадут потенциала, достаточного для простейшей реакции — образования окиси тантала. Другая возможная реакция — разряд ионов кислорода и выделение кислорода — не происходит при нормальной формовке. Опыты на чистом тантале показывают, что это предположение соответствует действительности и коэффициент полезного действия формовки тантала равен 100% [Л. 7 и 9]. Кислород на границе оксидный слой-электролит выделяется только при пробое оксидного слоя. Очевидно, что окисление тантала происходит при значениях потенциала, лежащих между статическим потенциалом тантала в электролите и потенциалом, необходимым для разряда кислорода на оксидном слое в том же электролите. Этот интервал составляет приблизительно 2 в. Однако формовка тантала идет при значительно более высоких потенциалах без разряда ионов кислорода на оксидном слое. Для объяснения этого явления Хэринг рассматривает оксидный слой как своеобразную электролитическую ячейку, в которой тантал действует как анод, адсорбированный на оксидном слое, кислород — как катод, и окись тантала — как «электролит». Схема такой ячейки представлена на рис. 1-10. Следует заметить, что во время формовки граница раздела оксидный слой-электролит действует, как катод для ячейки, в которой окись тантала служит «электролитом», и как анод водной электролитической ячейки, представляя собой биполярный электрод. На этом электроде движущиеся ионы

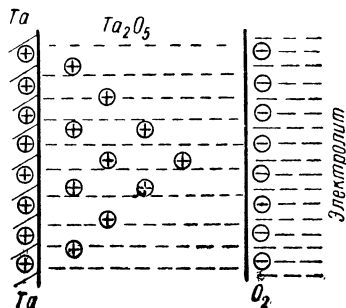


Рис. 1-10. Схема распределения положительных ионов тантала в оксидном слое

тантала вступают в реакцию с адсорбированными ионами кислорода, образуя окись тантала.

В целях анализа — явления, происходящие во время роста оксидного слоя, могут быть разделены и рассмотрены как 4 специфических процесса: 1) образование ионов тантала на границе металл-оксидный слой, 2) одновременная адсорбция эквивалентного числа ионов кислорода на границе оксидный слой-электролит, 3) перемещение ионов тантала в оксидный слой и через него и 4) реакция между ионами тантала, достигшими внешней поверхности оксидного слоя, и адсорбированными ионами кислорода. Процессы 1, 2 и 4, связанные с движением электронов, протекают чрезвычайно быстро, процесс 3 требует значительного времени, так как он связан с перемещением ионов в твердом теле. Вследствие этого в растущем оксидном слое возникает избыток танталовых ионов вблизи танталового анода, убывающий по направлению к кислородному катоду. Наличие такого распределения ионов тантала, характеризующееся тем, что в каждый данный момент существует некоторое количество перемещающихся ионов тантала и эквивалентное количество «дожидającychся» их на границе оксидный слой-электролит ионов кислорода, рассматривается как электродвижущая сила электролитической поляризации, компенсирующая приложенное извне напряжение, и одновременно как ионный объемный заряд в оксидном слое.

Таким образом, приложенное к ячейке напряжение распределяется на две неравные части: а) для преодоления большой электродвижущей силы поляризации, связанной с трудностью перемещения ионов тантала в оксидном слое, и б) для преодоления малой электродвижущей силы (меньше 2 в) поляризации кислородного катода на поверхности оксидного слоя.

Дювальд (J. F. Dewald) [Л. 10 и 11] развил первоначальную теорию Кабрера и Мотта, произведя количественный учет влияния объемного заряда в оксидном слое на базе идей Хэринга. Его расчет показал, что характер температурной зависимости величины τ [уравнение (1-4)] определяется параметрами энергетической схемы иона металла в оксидном слое (рис. 1-8) и условиями опыта. Количественно температурная зависимость величины τ определяется безразмерным параметром:

$$\tau = \left[\frac{4\pi q^2}{\epsilon k T} \frac{(Nv)^{\frac{b}{a}}}{v_v} \right] e^{\left(U - \varphi - \frac{b}{a} \right) kT} dj^{\left(1 - \frac{b}{a} \right)}, \quad (1-5)$$

где

- ϵ — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя;
- v_v — частота колебаний иона тантала в междуузловом положении;
- d — толщина оксидного слоя;
- j — плотность тока через ячейку в стационарном режиме;

a , b , φ и U — параметры энергетической схемы иона (рис. 1-8), а остальные величины имеют те же значения, что и в уравнении (1-2).

При учете объемного заряда для температурной зависимости τ может быть вычислено:

$$\tau = \frac{kT}{bq} \left[1 + \left(\frac{b}{a} - 1 \right) \frac{\ln(1 + \delta)}{\delta} \right]. \quad (1-6)$$

Влияние объемного заряда определяется величиной δ . Если δ много меньше единицы, то влиянием объемного заряда можно пренебречь, и кинетика формовки определяется барьером на границе металл-оксидный слой. Этот случай соответствует теории Кабрера и Мотта. При значении δ , превышающем 10, влияние объемного заряда становится решающим, и кинетика формовки полностью определяется условиями перемещения ионов в оксидном слое, а не граничным потенциальным барьером.

Вследствие этого температурная зависимость τ также определяется величиной δ . При малых значениях δ величина τ стремится к $\frac{kT}{aq}$, при больших значениях δ величина τ стремится к $\frac{kT}{bq}$, т. е. в обоих случаях τ пропорционально абсолютной температуре. Однако, когда δ имеет значения, близкие к единице, τ в известном интервале температур может не зависеть от температуры.

На рис. 1-11 представлены кривые зависимости τ от абсолютной температуры при разных значениях параметров a , b , φ и U , точками указаны значения τ , измеренные Вермилия [Л. 6]. Из рисунка видно, что эти точки хорошо укладываются на кривую 2.

В дальнейших работах были сделаны попытки детального изучения кинетики формовки тантала и ниобия.

Вермилия в 1955 г. [Л. 12] установил, что для энергии активации ионного тока в оксидном слое на тантале имеет место зависимость от напряженности поля, представленная на рис. 1-12. Такая зависимость может быть интерпретирована как наличие двух потенциальных барьеров, соответствующих при отсутствии внешнего поля значениям 2,17 и 1,47 эВ со значениями половины ширины барьера 4,8 и 2,4 Å. Наличие второго потенциального барьера может быть связано с образованием объемного заряда. Однако Вермилия считает, что отсутствие зависимости средней напряженности поля в оксидном слое от толщины противоречит предположению об образовании объемного заряда в оксидном слое.

В работе Бина, Фишера и Вермилия (С. Р. Bean, J. C. Fischer and D. A. Vermilyea) [Л. 13] наличие двух значений энергии активации связывается с образованием под действием электрического поля ионов в междоузлиях структуры оксидного слоя. Предполагается,

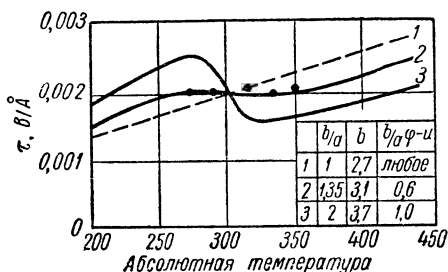


Рис. 1-11. Зависимость величины $\tau = \frac{\partial E}{\partial \ln j}$ от абсолютной температуры

что с изменением электрического поля изменяется высота и ширина потенциальных барьеров.

Юнг [Л. 14] установил при формовке ниобия закономерности, также не укладывающиеся в рамки однобарьерной теории Кабрера и Мотта, и показал, что в определенном интервале температур величина $\tau = \frac{\partial E}{\partial \ln j}$ для ниобия также не зависит от температуры.

В новом исследовании Брэй, Якобс и Юнг (A. R. Bray, P. W. Jacobs and Young) [Л. 15] на базе тщательных измерений зависимости на-

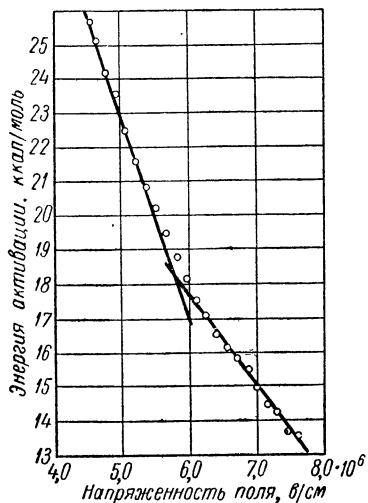


Рис. 1-12. Зависимость энергии активации от напряженности поля

пряженности электрического поля от температуры и плотности ионного тока в оксидном слое на тантале показывают полное соответствие полученных результатов двухбарьерной теории при разумных значениях параметров a , b , φ и U . Полемизируя с Бином, Фишером и Вермилиа [Л. 13], связывающими ионный ток с образованием ионов в междуузлиях под действием поля и отвергающим влияние объемного заряда, авторы указывают, что если и существует барьер, контролирующий ток внутри оксидного слоя, ионы должны входить в оксидный слой в количествах больших или меньших, чем то, которое может уходить, преодолевая внутренний барьер (в данном случае переход в междуузлия). Если число входящих ионов меньше, чем число способных преодолеть внутренний барьер, ток контролируется

входным барьером. Если входит ионов больше, чем может уходить через внутренний барьер, ионы накапливаются, образуя объемный заряд и понижая напряженность поля на границе металл-оксидный слой до таких значений, при которых установится равенство между числом входящих ионов и числом ионов, способных преодолевать внутренний барьер и вступать в реакцию на границе оксидный слой-электролит. Это соображение является общим и сохраняет свое значение также в том случае, когда подвижные ионы могут возникать внутри оксидного слоя, так как прохождение ионного тока сопровождается наращиванием оксидного слоя и, следовательно, ионы металла должны непрерывно входить в оксид из металла.

Другая возможность, которая могла бы объяснить прохождение ионного тока без накопления объемного заряда, — диффузия освободившихся вакансий в металл с интенсивностью, равной перемещению междуузловых ионов к границе оксидный слой-электролит, исключена, как показал Дюальд [Л. 16] в работе, посвященной рассмотрению переходных процессов в оксидных слоях. В этой работе было установлено, что при резком изменении напряжения на электролитиче-

ской ячейке переход от плотности тока, соответствующей начальному установившемуся режиму, к новому установившемуся режиму происходит не мгновенно, а в течение некоторого довольно длительного времени. То же имеет место в отношении напряжения при резком изменении тока через ячейку. На рис. 1-13 изображен переходной процесс установления напряжения при резком изменении плотности тока. На этом рисунке по оси ординат отложено отношение напряжения U к напряжению, соответствующему начальному стационарному режиму U_0 , по оси абсцисс — прошедший заряд в мкк/см^2 . В точке O произведено резкое изменение силы тока в 2 раза.

Наблюдаемые переходные процессы хорошо воспроизводятся и не зависят от характера обработки поверхности анода, толщины оксидного слоя, плотности ионного тока и температуры и определяются только отношением начальной и конечной плотности тока.

Теоретическое толкование наблюдаемых переходных процессов заставляет Дюальда отказаться от первоначальной теории, трактующей внутренний потенциальный барьер как действие объемного заряда, образующегося в оксидном слое при прохождении через него ионов металла. Расчет показал, что ионная электропроводность, обусловленная носителями заряда одного знака, переходящими из металла через оксидный слой к электролиту, не может объяснить переходных процессов. Наблюдаемые переходные процессы могут иметь место в случае, если плотность тока в оксидном слое возрастает экспоненциально с напряженностью поля при условии, что концентрация носителей заряда возрастает с напряженностью поля и возникновение и рекомбинация носителей заряда в оксидном слое происходят не очень быстро.

Развивая схему образования ионов в оксидном слое, предложенную Бином, Фишером и Вермилиа [Л. 13], Дюальд показал, что оба условия удовлетворяются при непрерывном образовании в оксидном слое подвижных ионов тантала путем перехода их в междуузлия и рекомбинации образовавшихся ионов с отрицательно заряженными вакансиями под действием кулоновых сил.

Таким образом, наличие переходных процессов при резком изменении напряжения на электролитической ячейке или тока, проходящего через нее, наблюдаемые в электролитических ячейках с анодами из тантала и, по-видимому, из алюминия и ниобия, приводят к предположению об образовании ионов металла в самом оксидном слое путем перехода их в междуузлия. Этот переход связан с энергией активации, характеризующей внутренний потенциальный барьер.

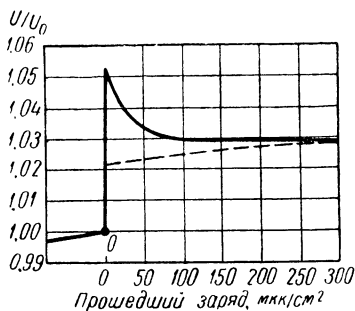


Рис. 1-13. Переходный процесс изменения напряжения при резком изменении силы тока в электролитической ячейке с танталовым анодом в 2 раза. Пунктиром представлена экстраполяция к стационарному процессу

Между ионами в междуузлиях и неподвижными вакансиями действуют кулоновы силы.

Исследованию переходных процессов в оксидных слоях на тантале посвящена также работа Вермилия [Л. 17]. В этой работе, на основе изучения переходных процессов в ячейке с танталовым анодом, автор приходит к выводу, что и энергия активации и ширина барьера при образовании подвижного иона тантала в оксидном слое изменяются с изменением поля и температуры, что приводит к необходимости модифицировать схему ионной электропроводности, предложенную в работе Бина, Фишера и Вермилия [Л. 13].

Исследования формовки циркония, произведенные Юнгом [Л. 18], привели к закономерностям, отличающим этот вентильный металл от алюминия, тантала и ниобия.

При формовке циркония с постоянной плотностью тока средняя напряженность поля в оксидном слое не остается постоянной, а заметно возрастает с увеличением толщины слоя. При резких изменениях силы тока через ячейку с циркониевым анодом не наблюдается переходных перенапряжений, характерных для танталовых анодов. Эти особенности позволяют предположить, что кинетика формовки циркония укладывается в рамки теории Дюальда [Л. 11], учитывающей объемный заряд одного знака, образующийся в оксидном слое при прохождении через него ионов металла.

Из приведенного краткого обзора работ, посвященных исследованию механизма ионной электропроводности и формовки оксидных слоев на вентильных металлах в сильных электрических полях, видно, что экспериментальное изучение и разработка количественной теории этого сложного явления еще не закончены. Тем не менее уже сейчас можно считать установленным, что под действием электрического поля ионы вентильного металла, перемещаясь в оксидном слое, достигают границы с электролитом, на которой окисляются ионами кислорода.

Если напряжение, приложенное к ячейке, постоянно, то по мере нарастания толщины напряженность поля в оксидном слое уменьшается и достигает такого значения, при котором прохождение ионного тока через оксидный слой становится невозможным. При этом значении напряженности поля толщина оксидного слоя стабилизируется и дальнейший его рост прекращается.

Если приложенное к ячейке напряжение достаточно высоко, ход формовки может прерваться вследствие возникновения явлений пробоя оксидного слоя (напряжение искрения).

Описанные в § 1-2 явления искрения, наблюдаемые при формовке оксидных слоев при постоянной плотности тока (рис. 1-2), возникают, когда в процессе формовки толщина оксидного слоя достигает некоторого определенного критического значения.

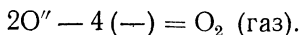
Объяснение этому явлению [Л. 19] может быть найдено в предположении, что электрическая прочность оксидного слоя зависит от его толщины. Такая зависимость имеет место, когда электрический пробой развивается вследствие ударной ионизации электронами. Электроны, появляющиеся в оксидном слое вблизи границы оксид-электролит, двигаются под действием сил поля к металлу. Если на длине сво-

бодного пробега они накапливают энергию, достаточную для ионизации при столкновении, то в результате каждого столкновения появляются новый электрон и положительно заряженный ион. Остающийся на месте объемный заряд положительно заряженных ионов усиливает напряженность поля в области, близкой к границе оксид-электролит, что способствует развитию ударной ионизации. Однако для образования электронной лавины необходимо, чтобы на пути от границы оксид-электролит, где возникает электрон, до границы металл-оксид имело место достаточное количество ионизирующих столкновений или, иначе говоря, толщина оксидного слоя была бы достаточно велика. Вследствие этого искрение может начаться только тогда, когда оксидный слой в процессе формовки достигнет достаточной толщины.

Рассматриваемый механизм объясняет и наблюдаемые зависимости напряжения искрения от концентрации электролита и максимального напряжения от природы аниона (§ 1-2). При уменьшении концентрации электролита уменьшается число анионов, разряжающихся на поверхности оксидного слоя, вследствие чего для образования электронной лавины, определяющей пробой, при том же значении напряженности поля требуется большее число ионизирующих столкновений, и оксидный слой при формовке возрастает до большей толщины.

Влияние состава аниона связано с изменением потенциала разряда иона на границе оксид-электролит. Переход к анионам с более низким потенциалом разряда должен действовать как повышение концентрации электролита и соответственно приводить к появлению искрения при меньшей толщине оксидного слоя.

Механизм появления начальных электронов в оксидном слое после достижения определенного напряжения на электролитической ячейке рассматривается в работе Хэринга [Л. 8]. При нормальном ходе формовки все ионы кислорода, поступающие к границе оксид-электролит, вступают в реакцию с ионами вентильного металла, приходящими к этой границе через оксидный слой. Юнг [Л. 7] и Вермилиа [Л. 9] экспериментально подтвердили на тантале отсутствие выделения кислорода на границе оксид-электролит до начала искрения и показали, что весь кислород практически расходуется на образование оксидного слоя. По мере нарастания оксидного слоя падение напряжения на электролитической ячейке растет и достигается такое его распределение, при котором становится возможным разряд ионов кислорода на границе оксид-электролит. Разряд и выделение кислорода на этой границе происходят по реакции:



Когда начинается такая реакция, формовка замедляется, а освободившиеся электроны входят в оксидный слой. Появление свободных электронов в оксидном слое рассматривается как первая стадия пробоя.

Развитие этого процесса, который может осуществляться и механизмом ударной ионизации, ведет к появлению частых искровых про-

боев по всей поверхности пленки и прекращению формовки. Вследствие термического эффекта искр оксидный слой кристаллизуется, его цвет изменяется, исчезает интерференционная окраска, слой приобретает однородный серый оттенок. Связанное с искрением перерождение слоя приводит и к резкому ухудшению его электрических характеристик (сопротивления изоляции, тангенса угла потерь). Вследствие этого при формовке анодов электролитических конденсаторов напряжения формовки должно выбираться заведомо ниже напряжения искрения.

§ 1-4. Формовка оксидных слоев на алюминии в электролитах, растворяющих окись металла

Как было указано в § 1-1, в электролитах второй группы, растворяющих окись металла, также возможна формовка оксидных слоев на вентильных металлах. Наиболее подробно формовка в таких электролитах изучена для алюминия.

Закономерности формовки алюминия в электролитах, хорошо растворяющих окись алюминия как по характеру зависимости напряжения и силы тока от времени, так и по виду слоя окиси алюминия, образующегося на аноде, резко отличается от закономерностей формовки в электролитах, не растворяющих окись металла.

К числу электролитов, хорошо растворяющих окись алюминия, относятся: серная кислота (H_2SO_4), хромовая кислота (H_2CrO_4), щавелевая кислота $(COOH)_2$ и янтарная кислота $[HOOC(CH_2)COOH]$.

Степень растворения окиси алюминия в этих электролитах возрастает при формовке с увеличением концентрации и температуры раствора.

Закономерности формовки в электролитах, растворяющих окись алюминия, и свойства оксидных слоев, откладывающихся на аноде в таких электролитах, всесторонне изучены в связи с применением оксидных слоев для защиты алюминия и его сплавов от коррозии.

Если, например, вести формовку алюминия в растворе серной кислоты при постоянной плотности тока, то, как показали работы Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова, М. И. Тюкиной и А. В. Бялобжеского [Л. 20 и 21], зависимость напряжения на ячейке от времени представится кривой, изображенной на рис. 1-14. На этой кривой можно различить четыре участка, характеризующих различные стадии процесса формовки.

В первой стадии, продолжающейся несколько секунд, напряжение возрастает пропорционально времени. В этой стадии процесс формовки аналогичен процессу формовки в электролитах, не растворяющих окись металла.

Однако, если в электролитах, не растворяющих окись металла, линейное возрастание напряжения продолжается до возникновения пробоя оксидного слоя, в серной кислоте очень быстро начинается уменьшение напряжения (вторая стадия), связанное, по-видимому, с образованием сквозных пор в оксидном слое, приводящим к уменьшению его сопротивления.

Третий участок на кривой 1-14 характеризуется очень медленным возрастанием напряжения на ванне. В этой стадии наблюдается образование на аноде относительно толстого пористого слоя окиси алюминия. Медленное возрастание напряжения на ванне связано с удлинением пор, заполненных электролитом, и соответствующим увеличением их сопротивления.

Четвертый участок, характеризующийся резким возрастанием напряжения и заканчивающийся искровым пробоем, наблюдается только при получении слоев большой толщины (больше 100 мк). В этой стадии процесса в порах оксидного слоя, по видимому, образуются газовые прослойки, приводящие к резкому увеличению сопротивления пор. Повышение напряжения вызывает разряд в газовой прослойке и пробой оксидного слоя.

Изменения режима формовки (плотности тока, концентрации электролита и температуры ванны) могут смещать рассмотренные участки на кривой рис. 1-14, но не изменяют характера процесса.

Так, например, при повышении концентрации электролита и плотности тока резкий подъем напряжения (четвертый участок) и пробой наступают раньше; при тщательном охлаждении электролита и формируемого образца может быть сильно растянут третий участок, и толщина пористого оксидного слоя может достигнуть весьма больших значений (0,6 мм), причем падение напряжения на ванне достигает нескольких сотен вольт.

Если вести формовку алюминия в серной кислоте при постоянном напряжении, то зависимость плотности тока от времени также принципиально отличается от такой зависимости при формовке вентильных металлов в электролитах, не растворяющих окись металла.

Типичная кривая зависимости плотности тока от времени при постоянном напряжении представлена на рис. 1-15.

В первые несколько секунд формовки плотность тока резко падает, что соответствует первому участку на рис. 1-14 и связано с образованием на поверхности алюминия тонкого сплошного слоя окиси алюминия. Вслед за тем плотность тока в течение короткого времени быстро возрастает и далее остается почти постоянной.

Возрастание плотности тока связано с образованием пор в оксид-

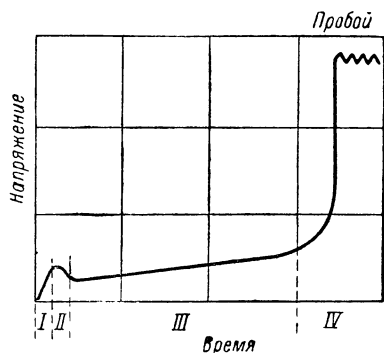


Рис. 1-14. Зависимость напряжения на ванне от времени при формовке алюминия в серной кислоте с постоянной плотностью тока

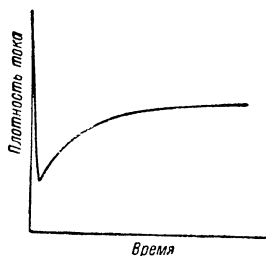


Рис. 1-15. Зависимость плотности тока от времени при формовке алюминия в серной кислоте постоянным напряжением

ном слое. Постоянство плотности тока при возрастающей толщине пористого оксидного слоя объясняется тем, что некоторое нагревание электролита в порах при прохождении тока компенсирует увеличение сопротивления из-за удлинения пор при увеличении толщины слоя.

Аналогичная картина формовки оксидных слоев наблюдается и на других вентильных металлах. Как уже упоминалось, наращивание оксидного слоя при постоянном падении напряжения на слое наблюдается при формовке титана в серной кислоте.

На цирконии образование подобных слоев наблюдается при формовке в растворах бората-аммония и концентрированной азотной кислоте [Л. 22].

На тантале и вольфраме образование пористого толстого слоя установлено при облучении анода во время формовки ультрафиолетовым светом (длина волны 3000 Å) (Юнг [Л. 7] и Вермилия [Л. 23]).

ГЛАВА ВТОРАЯ

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

§ 2-1. Методы получения оксидных слоев в свободном состоянии

Необходимость исследования свойств и структуры оксидных слоев точными физическими методами ставит задачу получения их в свободном состоянии. Получение оксидных слоев в изолированном виде позволяет привлечь для их изучения точное взвешивание, оптические, рентгенографические и электронографические методы исследования структуры.

Однако отделение тонких оксидных слоев от металла представляет значительные трудности, и в настоящее время положительные результаты достигнуты только для оксидных слоев на алюминии и тантале.

Наиболее простым методом, использованным для отделения окиси алюминия от металла, является выплавление алюминия. Этот метод основан на том, что температура плавления окиси алюминия значительно выше температуры плавления алюминия. Однако выплавление алюминия имеет тот существенный недостаток, что при нагревании металла, покрытого оксидным слоем, до температуры его плавления возможны химические и структурные превращения оксидного слоя.

Другим методом отделения оксидного слоя является растворение металла в составах, быстро растворяющих алюминий и мало реагирующих с окисью алюминия. В качестве таких составов могут быть применены слабые растворы соляной кислоты и ее солей. При обработке оксидированного алюминия этими составами алюминий переходит в раствор, а слой окиси алюминия выпадает в виде тонких чешуек. Фильтрацией раствора чешушки окиси алюминия могут быть собраны и после отмывки использованы для исследования.

Возможно удаление алюминия растворением в ртути или ее соединениях. Этот метод дает те же результаты, что и растворение в соляной кислоте.

Для отделения от металла сравнительно толстых оксидных слоев, формируемых в электролитах, растворяющих окись алюминия, может быть использовано катодное включение формованной алюминиевой пластины в некоторых электролитах.

Положительные результаты получаются при катодном включении формованной алюминиевой пластины, помещенной между двумя платиновыми анодами, в ванне с электролитом из раствора 5% борной кислоты и 1% лимонной кислоты в дистиллированной воде или 5% борной кислоты и 0,2% серной кислоты в дистиллированной воде.

При плотности тока около 200 ма/см^2 , через 6—8 мин после включения, оксидный слой в таких электролитах отделяется от металла пластинами довольно крупных размеров.

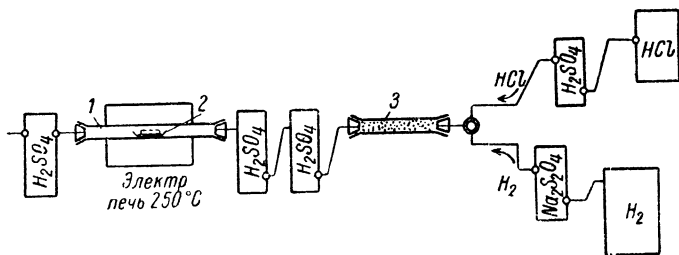


Рис. 2-1. Устройство прибора для отделения оксидных слоев от алюминия в потоке сухого HCl

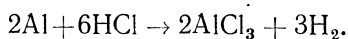
1 — стеклянная трубка; 2 — лодочка с образцом; 3 — силикагель

Наиболее совершенным методом, пригодным для отделения как самых тонких естественных оксидных слоев, так и более толстых слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись алюминия, и даже толстых слоев, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия, является метод обработки алюминиевых пластин в сухом потоке хлористого водорода при температуре $200\text{—}250^\circ\text{C}$.

Схема прибора, применяемого для этой цели, изображена на рис. 2-1.

После закладки образца в стеклянную реакционную трубу система освобождается от воздуха и паров воды пропусканием сухого водорода. Затем реакционная труба нагревается до $220\text{—}250^\circ\text{C}$, и через систему пропускается сухой хлористый водород до тех пор, пока весь алюминий не прореагирует с ним.

Реакция протекает по уравнению:



При температуре реакции хлористый алюминий находится в газообразном состоянии и уносится потоком HCl , конденсируясь далее в холодном конце реакционной трубы.

После окончания реакции печь выключается, и изолированный оксидный слой охлаждается при пропускании через систему сухого водорода.

При отделении оксидных слоев этим методом удается без особых затруднений получать прозрачные пластинки с довольно большой поверхностью.

Специальными опытами на препаратах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показано, что при обработке в таком аппарате потоком сухого хлористого водорода эти вещества не подвергаются никаким структурным или химическим изменениям.

Эти опыты позволяют считать, что при отделении оксидного слоя обработка его сухим хлористым водородом не приводит к изменениям химического состава или структуры слоя.

При отделении по этому методу оксидных слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись алюминия, даже в случаях, когда слой формован на образцах очень чистого электрополированного металла, реакция соединения алюминия с хлором протекает равномерно по всей поверхности образца, а не по местам повреждения оксидного слоя. Это обстоятельство указывает на проницаемость оксидного слоя для хлористого водорода и позволяет предполагать наличие в оксидном слое сквозных пор, по которым хлористый водород приходит в контакт с алюминием.

Для отделения оксидного слоя на тантале от металла применяется катодное включение формованного анода в растворе одной части плавиковой кислоты и 5 частей азотной кислоты по объему при комнатной температуре.

Включение производится несколько раз при плотности тока 1 а/см^2 ; при этом маленькие чешуйки Ta_2O_5 отделяются от формованного электрода и выпадают в раствор. Собранный материал может быть использован для определения плотности и показателя преломления оксидного слоя.

§ 2-2. Естественные оксидные слои на алюминии и тантале

Вследствие высокой химической активности алюминия чистая поверхность этого металла чрезвычайно быстро покрывается тонким сплошным слоем окиси алюминия при его контакте с кислородом воздуха. Присутствие этой пленки защищает алюминий от дальнейшего окисления и создает естественное антикоррозийное покрытие.

Толщина естественного оксидного слоя на алюминии зависит от чистоты металла и от условий его обработки и хранения и составляет от нескольких тысячных до нескольких десятых долей микрона.

П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков [Л. 24] исследовали рентгеновскими и электронографическими методами структуру естественного оксидного слоя на алюминии, полученного окислением тончайших слоев чистого металла на воздухе при комнатной температуре, и показали, что этот слой аморфен. При нагревании такого естественного оксидного слоя в вакууме до $200\text{—}300^\circ\text{C}$ он кристаллизовался в решетку типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Электронографическое исследование естественных оксидных слоев, снятых методом возгонки алюминия в хлористом водороде с алюминиевой фольги, применяемой в производстве электролитических кон-

конденсаторов, выполненное Я. М. Ксендзовым, определило в этих слоях кристаллическую решетку типа γ' - Al_2O_3 .

Поскольку фольга при прокатке подвергается отжигу при температурах до 500°C , результаты Ксендзова не находятся в противоречии с данными Данкова, Кочеткова и Шишакова. По-видимому, нагревание естественного оксидного слоя при обработке фольги приводит к тому, что он частично или полностью кристаллизуется.

А. П. Новоселов также исследовал естественные оксидные слои на алюминиевой фольге, применяемой в производстве электролитических конденсаторов. Для исследования была использована алюминиевая фольга толщиной 50 мк с содержанием алюминия в пределах от 99,5 до 99,95%. Оксидные слои отделялись от алюминия методом удаления металла в потоке сухого хлористого водорода.

Изолированные оксидные слои взвешивались на аналитических весах, и по весу, площади и плотности определялась толщина слоя. Для плотности оксидного слоя было принято значение $3,2 \text{ г/см}^3$.

Данные о влиянии чистоты алюминия и условий его окисления на толщину естественного оксидного слоя, полученные в этих опытах, сведены в табл. 2-1.

Таблица 2-1

Толщина естественного оксидного слоя

Содержание алюминия в фольге, %	Характер обработки	Толщина оксидного слоя, определяемая взвешиванием, мк	Толщина оксидного слоя, вычисленная по емкости, мк	Отношение «электрической» толщины к «физической» толщине, %
99,50	В состоянии поставки	0,049	0,021	42,8
99,85	То же	0,033	0,015	45,4
99,95	»	0,012	0,0075	62,5
99,95	Нагревание при 500°C —1 «	0,140	0,008	7,1
99,95	» » 500°C —10 »	0,150	0,025	16,6
99,95	» » 500°C —20 »	0,110	0,031	28,2

Одновременно было сделано определение толщины естественного оксидного слоя по емкости электролитических конденсаторов, изготовленных из алюминиевых пластин с естественным оксидным слоем в качестве анода и полос свинцово-оловянной фольги в качестве катода. Электролитом в этих конденсаторах служил раствор бората аммония в смеси этиленгликоля и этилового спирта. Емкость конденсаторов измерялась при наложении на конденсатор напряжения постоянного тока 6 в и напряжения переменного тока 0,6 в частоты 50 гц. Измерения производились с максимально возможной скоростью с тем, чтобы формовка не могла сколь-нибудь заметно изменить толщину естественного оксидного слоя.

Толщина оксидного естественного слоя вычислялась по формуле:

$$d_s = 884 \frac{\varepsilon s}{g},$$

где

d_3 — толщина оксидного слоя в $\mu\text{м}$;

s — удвоенная площадь обкладок в см^2 ;

ϵ — диэлектрическая проницаемость окиси алюминия, принятая равной 10, и

C — измеренная величина емкости в пф .

Значения толщины естественного оксидного слоя, вычисленные по значению емкости, указаны в четвертом столбце табл. 2-1.

Как видно из таблицы, разница в значениях толщины, определенной взвешиванием и вычисленной по величине емкости, настолько велика, что она никак не может быть объяснена неточностью принятых значений плотности и диэлектрической проницаемости или погрешностями измерений.

Разница в значениях «физической» и «электрической» толщины естественного оксидного слоя с достаточной убедительностью говорит о неоднородности этого слоя.

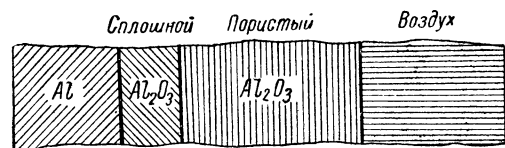


Рис. 2-2. Разрез естественного оксидного слоя на алюминии

Схематически структура естественного оксидного слоя на алюминии (рис. 2-2) должна быть представлена последовательным соединением тонкого диэлектрического слоя окиси алюминия, определяющего емкость, и в большинстве случаев более толстого пористого слоя окиси или гидроокиси алюминия, поры которого при измерении емкости заполняются электролитом; вследствие этого он представляет собой только некоторое добавочное последовательное сопротивление в конденсаторе.

Как видно из таблицы, отношение толщины «электрического» оксидного слоя к общей толщине естественного оксидного слоя, в зависимости от условий обработки алюминия, колеблется в пределах от 7 до 60%.

Поскольку алюминиевая фольга применяется в производстве электролитических конденсаторов для изготовления катодов, присутствие на ее поверхности естественного оксидного слоя с такой структурой может существенно сказываться на свойствах конденсаторов. В особенности сильное влияние естественный оксидный слой будет оказывать на емкость электролитических конденсаторов на низкие рабочие напряжения, в которых толщина оксидного слоя, сформированного на аноде, сравнима с «электрической» толщиной естественного оксидного слоя.

Это влияние будет проявляться как в уменьшении емкости конденсатора из-за последовательного включения диэлектрического слоя на катоде, так и в увеличении тангенса угла потерь из-за включения добавочного последовательного сопротивления пропитанной электролитом пористой части естественного оксидного слоя.

Толщина естественного оксидного слоя на тантале была определена по емкости на единицу поверхности танталовой фольги. Изме-

рения емкости производились в электролитической ячейке, в которой был использован объемно-пористый анод большой емкости и катод из танталовой фольги. Емкость такой ячейки определяется последовательным соединением емкостей анода и катода:

$$C = \frac{C_a C_k}{C_a + C_k}.$$

Емкость анода C_a определялась предварительно измерением в электролитической ячейке с серебряным катодом большой поверхности.

По значению емкостей C и C_a вычислялась емкость оксидного слоя на катоде C_k .

Для танталовой фольги, отмытой перед измерениями в горячем растворе хромпика, емкость на единицу поверхности оказалась равной $8-10 \text{ мкф/см}^2$.

По этому значению емкости, полагая диэлектрическую проницаемость оксидного слоя на тантале равной $\epsilon = 27$, можно вычислить толщину естественного оксидного слоя на тантале. Эта толщина оказывается равной $2-3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Таким образом, и на тантале присутствует очень тонкий естественный оксидный слой.

§ 2-3. Толщина, диэлектрическая проницаемость и напряженность электрического поля в оксидных слоях, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла

Установление зависимости толщины оксидных слоев на вентилях металлах от напряжения формовки и величины их диэлектрической проницаемости имеет существенное значение для расчета емкости электролитических конденсаторов.

Толщина оксидных слоев может быть определена различными методами. Упомянем здесь следующие основные методы, которыми пользовались исследователи:

а) Определяя количество кислорода, присоединившегося к металлу при формовке по увеличению веса формуемого образца, можно вычислить массу образовавшегося оксидного слоя по формуле окисла (Al_2O_3 , Ta_2O_5 и т. п.). Толщина оксидного слоя определяется из массы окисла по формуле:

$$d = \frac{m}{sp}, \quad (2-1)$$

где

d — толщина оксидного слоя;

m — масса (вес) оксидного слоя;

s — поверхность формованного образца и

ρ — плотность окисла.

Для определения толщины по этому методу нужно знать плотность оксидного слоя. Плотность слоя может быть определена для тех окислов, которые могут быть получены в свободном состоянии, пикнометрическим способом.

б) Образующийся на вентилях металле при формовке оксидный слой после достижения определенной толщины приобретает интерференционную окраску. По мере возрастания толщины оксидного слоя

цвет его изменяется, причем весь спектр цветов повторяется несколько раз, после чего оксидный слой получает мутновато-серую окраску, уже больше не зависящую от его толщины.

Возникновение и изменение окраски оксидных слоев является следствием интерференции световых лучей, отражающихся от поверхности прозрачного оксидного слоя и от поверхности вентильного металла.

Толщина слоя воздуха, для которого показатель преломления $n = 1$, известна для каждого цвета в спектре каждого порядка. Так как показатель преломления оксидных слоев n_0 отличен от единицы, то толщина оксидных слоев, имеющих тот же цвет в спектре того же порядка, в n_0 раз меньше толщины соответствующего слоя воздуха

$$d = \frac{d'}{n_0}, \quad (2-2)$$

где

d' — толщина соответствующего слоя воздуха (относительная оптическая толщина) и

n_0 — показатель преломления оксидного слоя.

Для определения толщины по этому методу нужно знать показатель преломления оксидного слоя. Для оксидных слоев, которые могут быть получены в свободном состоянии, показатель преломления может быть определен погружением в жидкости с равным показателем преломления.

в) Толщина оксидного слоя может быть определена измерением емкости формованного образца по формуле:

$$d = 884 \cdot \frac{\epsilon s}{C}, \quad (2-3)$$

где

d — толщина оксидного слоя в $\mu\text{м}$;

s — полная поверхность образца в см^2 ;

ϵ — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя и

C — его емкость в пф .

Для определения толщины по этому методу должна быть известна диэлектрическая проницаемость. Обычно измерением емкости пользуются для определения диэлектрической проницаемости, когда толщина определена другим методом.

г) Толщина оксидного слоя может быть определена по изменению сопротивления формованной проволоки из вентильного металла по формуле:

$$d = \frac{M_0 \rho_M}{4 A_M \rho_0} \frac{r}{R_K} \Delta R, \quad (2-4)$$

где

M_0 — молекулярный вес окиси металла;

A_M — атомный вес металла;

ρ_M — плотность металла;

ρ_0 — плотность окиси металла;

r — начальный радиус проволоки;

R_K — конечное сопротивление проволоки и

ΔR — увеличение сопротивления проволоки после формовки.

Для определения толщины по этому методу должна быть известна плотность оксидного слоя ρ_0 .

Измерения зависимости толщины оксидного слоя после длительной формовки от величины напряжения формовки на различных вентильных металлах в электролитах, не растворяющих окись металла, произведенные многочисленными исследователями, показали строгое соблюдение следующей простой закономерности:

$$d = aU_{\phi} \quad (2-5)$$

где a — постоянный множитель и U_{ϕ} — напряжение формовки.

Коэффициент пропорциональности a в этом уравнении определяется только природой вентильного металла и не зависит от состава и концентрации электролита и плотности тока формовки, если электролит, в котором производится формовка, не растворяет и не гидратирует окиси металла.

Весьма подробно зависимость толщины оксидного слоя от напряжения формовки исследована на алюминии.

А. П. Новоселов формовал образцы гладкой полированной алюминиевой фольги с содержанием алюминия 99,95% в растворе 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды при 20° С, в растворе 6 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды при 20° С и в растворе 30 г борной кислоты и 0,125 г буры в 1 л дистиллированной воды при 60° С.

Формовка производилась при различных напряжениях в интервале от 20 до 800 в. После формовки оксидные слои изолировались путем возгонки алюминия в потоке сухого хлористого водорода, и взвешиванием на аналитических весах определялся вес оксидного слоя, образующегося на единице поверхности фольги при каждом значении напряжения формовки в каждом электролите.

Для вычисления зависимости толщины оксидного слоя от напряжения формовки были измерены плотности оксидных слоев, формованных в различных электролитах. Измерения плотности производились пикнометрическим способом на порошках, полученных растиранием оксидных слоев, снятых с алюминия после формовки в различных электролитах (табл. 2-2).

Таблица 2-2
Плотность оксидных слоев на алюминии

Условное обозначение состава	Состав электролита	Температура ванны, °С	Плотность оксидного слоя, г/см ³
I	0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды	20	2,69
II	6 г борной кислоты и 0,25 г буры в 1 л дистиллированной воды		
III	30 г борной кислоты и 0,125 г буры в 1 л дистиллированной воды	20	3,25
	30 г борной кислоты и 0,125 г буры в 1 л дистиллированной воды	60	2,81

Толщина оксидного слоя определялась (метод п. «а») по формуле (2-1).

Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки для различных электролитов, определенная указанным способом, приведена на рис. 2-3.

Как видно из рис. 2-3, прямая пропорциональность между толщиной оксидного слоя и напряжением формовки подтверждается для всех трех электролитов. Однако наклон прямой к оси абсцисс для электролитов, содержащих борную кислоту, значительно меньше, чем для электролита, содержащего только буру, что соответствует мень-

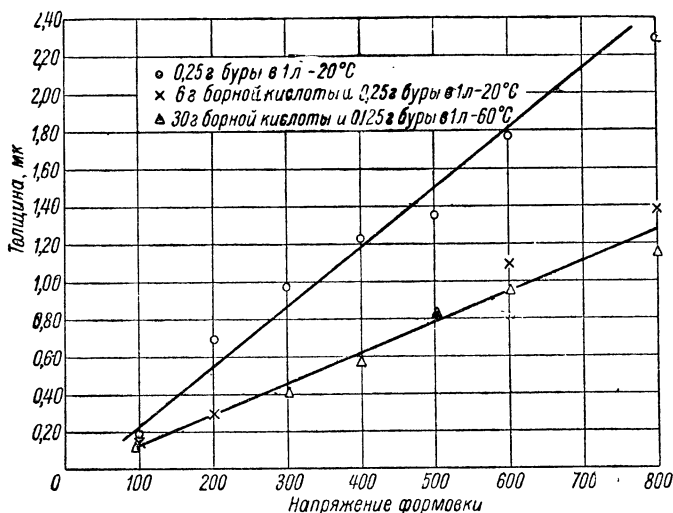


Рис. 2-3. Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки

шим значениям толщины оксидного слоя при одинаковом напряжении формовки.

Одновременно с определением зависимости толщины оксидных слоев от напряжения формовки были произведены измерения емкости оксидных слоев на тех же образцах алюминия, формованных в тех же электролитах. Измерения емкости производились при частоте 50 гц. По значениям емкости и толщины оксидного слоя была вычислена величина диэлектрической проницаемости по формуле (2-3).

В табл. 2-3 сопоставлены полученные в этих измерениях емкости на единицу поверхности, толщины оксидных слоев и диэлектрические проницаемости. В последнем столбце таблицы приведены значения коэффициента a в уравнении $d = aU_{\phi}$. Состав электролитов указан римскими цифрами в соответствии с табл. 2-2.

Данные этого исследования показывают, что при одинаковой емкости на единицу поверхности толщина оксидного слоя, определенная по весу и плотности, для различных электролитов имеет раз-

Толщина, емкость и диэлектрическая проницаемость оксидных слоев на алюминии

Напряжение формовки, в	Толщина, вычислен- ная по весу и плотности, <i>мк</i>			Емкость на единицу поверхности, <i>мкф/см²</i>			Диэлектриче- ская прони- цаемость		<i>a</i> · 10 ⁷	
	Условные обозначения составов									
	I	II	III	I	II	III	II	III	II	III
100	0,18	0,15	0,17	0,058	0,057	0,051	9,7	9,6	1,5	1,7
200	0,70	0,30	0,30	0,028	0,030	0,026	10,0	9,4	1,5	1,5
300	0,97	—	0,40	0,020	—	0,020	—	8,9	—	1,3
400	1,23	—	0,59	0,014	0,015	0,014	—	9,5	—	1,5
500	1,35	—	0,82	—	—	0,012	—	10,8	—	1,6
600	1,77	1,09	0,94	0,010	0,010	0,010	12,0	10,8	1,8	1,6
800	2,29	1,39	1,15	0,008	0,007	0,007	11,3	9,2	1,7	1,4
Среднее значение	—	—	—	—	—	—	10,7	9,7	1,6	1,5

ные значения. Так, например, толщина слоев, формованных в электролите состава I, при всех напряжениях приблизительно в два раза больше толщины слоев, формованных в электролитах II и III.

Поскольку трудно допустить, что изменение состава электролита приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в два раза, следует считать, что в электролите состава I (раствор буры) имеет место частичное растворение окиси алюминия, вследствие чего на поверхности диэлектрического слоя образуется рыхлый, пористый слой окиси алюминия, как это имеет место в растворах серной и щавелевой кислот. На такой характер оксидного слоя, формованного в растворе буры, указывает и более низкое значение плотности, определенное для этого слоя (см. табл. 2-2).

Оксидные слои, формованные в растворах, содержащих борную кислоту и имеющих слабоокислую реакцию, по-видимому, однородны по структуре и представляют собой сплошные диэлектрические покрытия на металле.

Соответственно этому вычисление значения диэлектрической проницаемости производилось только для оксидных слоев, формованных в электролите, содержащем борную кислоту (составы II и III).

На основании данных табл. 2-3, для оксидных слоев на алюминии, применяемых в производстве электролитических конденсаторов, следует принять значение $\epsilon = 10$, и для коэффициента пропорциональности между толщиной и напряжением формовки $a = 1,55 \cdot 10^{-7}$ см/в.¹

¹ Приведенные в работах Гюнтершульце и Бетца [Л. 1] значения $\epsilon = 7,45$ и $a = 1,05 \cdot 10^{-7}$ получены из расчета, в котором для плотности оксидного слоя произвольно принято значение $\rho = 4$ г/см³, что не подтверждается опытом.

Р. М. Фридлянд и Б. В. Дерягин [Л. 25] прямым измерением угла Брюстера определили показатель преломления оксидных слоев на алюминии, формованных в 0,5% растворе фосфорнокислого аммония. Эти измерения дали для показателя преломления $n_0 = 1,61$. Пользуясь этим значением показателя преломления, те же авторы в другой работе [Л. 26] измерили зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от напряжения формовки по изменению коэффициента отражения образца алюминия с зеркальной поверхностью, формованного в 0,5% растворе фосфорнокислого аммония при различных напряжениях.

В этих измерениях для интервала напряжений формовки от 5,4 до 172 в была также установлена прямая пропорциональность между толщиной оксидного слоя и напряжением формовки и для коэффициента пропорциональности a в уравнении (2-5) было найдено значение $1,17 \cdot 10^{-7}$ см/в.

Ван Геель и Б. Шелен (W. Ch. van Geel and B. J. J. Schelen) [Л. 27] измеряли зависимость толщины оксидных слоев на алюминии, формованных в растворе 40 г борной кислоты и 10 г буры в 1 л воды, от напряжения формовки разными методами.

Весовой метод (п. «а») дал для коэффициента a в уравнении (2-5) значение $1,25 \cdot 10^{-7}$ см/в. Для величины плотности оксидного слоя на алюминии, измеренной пикнометрически, было получено значение $\rho_0 = 3,1$ г/см³.

Оптический метод измерения (п «б»), в котором для показателя преломления было принято значение $n_0 = 1,67$, дал для коэффициента a значение $1,29 \cdot 10^{-7}$ см/в.

Измерение толщины оксидного слоя по изменению сопротивления формованной алюминиевой проволоки (п. «г») дало для коэффициента a значение $1,38 \cdot 10^{-7}$ см/в.

Пользуясь значениями толщины, измеренными этими методами, Ван Геель и Шелен определили значение диэлектрической проницаемости, измеряя емкость формованного алюминиевого анода (п. «в»). Для диэлектрической проницаемости оксидного слоя на алюминии определено значение $\varepsilon = 8,7$.

Определение толщины, диэлектрической проницаемости, показателя преломления и плотности оксидных слоев, формованных на тантале, производилось в последние годы Вермилия [Л. 12] и Юнгом [Л. 7 и 28]. Наиболее тщательно и точно эти измерения были выполнены Юнгом [Л. 28].

Исследования производились на пластинке тантала, содержащей 99,9% тантала. Образец очищался в растворе из 5 частей серной кислоты, 2 частей азотной кислоты и 2 частей плавиковой кислоты по объему при 40—50° С. Очищенный образец формовался в растворе 0,2N H₂SO₄, при постоянной плотности тока около 10 ма/см², поддерживаемой с точностью $\pm 0,1\%$.

Отсчет интервалов времени формовки при постоянной плотности тока производился с большой точностью, ток выключался автоматически, когда напряжение на формируемом слое повышалось до определенного значения.

Емкость образовавшегося слоя измерялась через установленные промежутки времени при частотах 200 и 1000 гц.

Серии таких измерений позволили определить приращение обратной величины емкости $\Delta\left(\frac{1}{C}\right)$, соответствующее приращению толщины оксидного слоя Δx :

$$\Delta\left(\frac{1}{C}\right) = \frac{4\pi\Delta x}{s\varepsilon} \quad (2-6)$$

и количество электричества Q , затраченное на приращение толщины оксидного слоя Δx :

$$Q = \frac{s\Delta x\rho \cdot 10F}{M} \quad (2-7)$$

Количество электричества Q измерялось по силе тока и длительности промежутка формовки; при этом было доказано, что в условиях опыта коэффициент полезного действия формовки равен 100%.

В этих уравнениях:

s — истинная поверхность образца тантала;

ε — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя;

ρ — плотность оксидного слоя;

F — число Фарадея и

M — молекулярный вес Ta_2O_5 .

В каждое из выражений (2-6) и (2-7) входит истинная поверхность образца s , которая может отличаться от поверхности, определенной по линейным размерам образца.

При определении толщины и других параметров оксидного слоя неопределенность s может внести существенную погрешность.

Для того, чтобы исключить эту погрешность, Юнг рассматривает произведение:

$$Q\Delta\left(\frac{1}{C}\right) = (\Delta x)^2 \left(\frac{4\pi\rho \cdot 10F}{\varepsilon M}\right), \quad (2-8)$$

которое не зависит от величины поверхности образца.

Для приращения толщины оксидного слоя Δx можно написать:

$$\Delta x = \left[Q\Delta\left(\frac{1}{C}\right)\right]^{1/2} \left[\frac{\varepsilon M}{4\pi\rho \cdot 10F}\right]^{1/2} \quad (2-9)$$

В независимой серии опытов приращение толщины Δx было определено по интерференционным цветам оксидного слоя и показателю преломления.

Показатель преломления определялся на чешуйках оксидного слоя, отщепленных с формованной пластины, методом погружения в растворы с равным показателем преломления.

Измерения при длине волны $5900 \text{ \AA}$ при 20°C дали для показателя преломления оксидного слоя на тантале $n_0 = 2,20 \pm 0,02$.

Из измерений толщины, произведенных Юнгом, для коэффициента пропорциональности a в уравнении (2-5) для оксидного слоя на тантале может быть вычислена величина $1,51 \cdot 10^{-7} \text{ см/в}$. Эта величина

определена при формовке плотностью тока $9,55 \text{ ма/см}^2$ при температуре $25,8^\circ \text{C}$.

Сопоставление толщины, измеренной оптическим методом, с выражением (2-9) позволяет вычислить множитель $\frac{\epsilon M}{4\pi\rho \cdot 10F}$. По значению этого множителя может быть определена диэлектрическая проницаемость ϵ , если известна плотность оксидного слоя ρ .

Юнг измерил плотность оксидного слоя взвешиванием танталовой пластины в воздухе и в воде до формовки и после формовки на ней оксидного слоя.

Это определение дало для плотности оксидного слоя на тантале значение $\rho = 7,93 \pm 0,25 \text{ г/см}^3$.

По этому значению плотности для диэлектрической проницаемости оксидного слоя на тантале вычислено значение $\epsilon = 27,6 \pm 5\%$ при 1000 гц .

По значениям ϵ и ρ из уравнений (2-6) и (2-7) может быть вычислена истинная поверхность образца тантала. Сопоставление истинной поверхности химически полированных образцов, использованных в опытах Юнга, с их поверхностью, вычисленной по линейным размерам, показало, что эти величины отличаются не более, чем на 5% .

Для ниобия, который является аналогом тантала и представляет существенный интерес как возможный его заменитель в производстве электролитических конденсаторов, произведены также исследования важнейших параметров оксидного слоя.

Юнг [Л. 96] исследовал оксидные слои на ниобии теми же методами, которые он применил для исследования оксидных слоев на тантале. Для оксидных слоев Nb_2O_5 , полученных на металле с содержанием ниобия выше $99,9\%$, формовкой в $0,2 \text{ N}$ растворе H_2SO_4 при плотности тока 10 ма/см^2 им определены следующие значения диэлектрической проницаемости и коэффициента a в уравнении (2-5): $\epsilon = 41,4$; $a = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ см/в}$. При вычислениях для плотности Nb_2O_5 принято $\rho = 4,36 \text{ г/см}^3$.

По данным Ланчика и Пибоди (A. Lunchick and C. Peabody) [Л. 29], диэлектрическая проницаемость оксидных слоев, формованных на ниобии (Nb_2O_5), $\epsilon = 46$. Толщина слоя при формовке линейно возрастает с напряжением формовки, и коэффициент пропорциональности в уравнении (2-5) $a = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см/в}$.

Для циркония Поллинг и Чарлесби (J. J. Polling and A. Charlesby) [Л. 30], определяя ионную составляющую тока при формовке циркония, могли определить привес оксидного слоя в зависимости от напряжения формовки. Принимая плотность ZrO_2 равной $5,67 \text{ г/см}^3$, они вычислили коэффициент пропорциональности в уравнении (2-5) $a = 3,10^{-7} \text{ см/в}$.

По измерениям емкости для диэлектрической проницаемости оксидного слоя на цирконии ими найдено: $\epsilon = 27$.

Юнг [Л. 18] из сопоставления толщины, определенной оптическим методом, и измерений емкости для диэлектрической проницаемости ZrO_2 нашел значения ϵ от $21,0$ до $29,4$.

В этих определениях показатель преломления при длине волны $3000 \text{ \AA}$ принят равным $n_0 = 2,4$.

А. П. Белова и Н. В. Королев [Л. 97], применяя оптические и весовые методы исследования и определяя плотность оксидных слоев пикнометрическим методом, нашли для Nb_2O_5 : $\epsilon = 32,8$; $a = 2,37 \cdot 10^{-7} \text{ см/в}$; $\rho = 4,8 \text{ г/см}^3$; $n = 2,25$ и для ZrO_2 : $\epsilon = 26,6$; $a = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ см/в}$; $\rho = 5,55 \text{ г/см}^3$; $n = 2,14$.

Достаточно точных данных о величине диэлектрической проницаемости, величине a в уравнении (2-5), плотности и показателе преломления, полученных непосредственным измерением на оксидных слоях, для других вентильных металлов пока не имеется.

Значения некоторых из этих величин, приведенные в книге Гюнтер-шульце и Бетца [Л. 1], для висмута, сурьмы, вольфрама и ниобия (так же, как и для тантала), нельзя считать достоверными, так как при их определении авторы исходили из неверного предположения о чисто электронной поляризации в оксидных слоях и о равенстве диэлектрической проницаемости квадрату показателя преломления ($\epsilon = n_0^2$).

Поскольку толщина оксидного слоя на вентильном металле после длительной формовки пропорциональна напряжению формовки, следует считать, что значение напряженности поля, устанавливающееся в конце формовки, является равновесным значением. При этом значении напряженности поля и температуре, при которой производилась формовка, и при любой более низкой температуре, оксидный слой в электролите может оставаться неизменным неопределенно долгое время. Значение напряженности поля в оксидных слоях в конце формовки может быть вычислено как величина, обратная коэффициенту a в уравнении (2-5).

Таблица 2-4

Характеристики оксидных слоев на алюминии, тантале, ниобии и цирконии

Оксидный слой на металле	Диэлектрическая проницаемость	Показатель преломления	Плотность, г/см ³	Коэффициент a , см/в	Напряженность поля, в/см
Алюминий	10	1,61	3,2	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$6,45 \cdot 10^6$
Тантал	27,6	2,20	7,93	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$6,62 \cdot 10^6$
Ниобий	33—46	2,25	4,80	$2-2,37 \cdot 10^{-7}$	$4,24 \cdot 10^6$
Цирконий	27	2,14	5,55	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$3,47 \cdot 10^6$

В табл. 2-4 сведены для оксидных слоев на алюминии, тантале, ниобии и цирконии наиболее вероятные значения диэлектрической проницаемости, показателя преломления, плотности, коэффициента a и равновесной напряженности поля при температуре $50-60^\circ \text{C}$.

При повышении температуры коэффициент α в уравнении (2-5) увеличивается. При том же значении напряжения формовки при более высокой температуре толщина оксидного слоя больше.

Зависимость $\frac{d}{\epsilon}$ от температуры электролита для оксидных слоев на алюминии и тантале в широком интервале температур была измерена Грюнертом (H. Grünert) [Л. 31] в 1934 г.

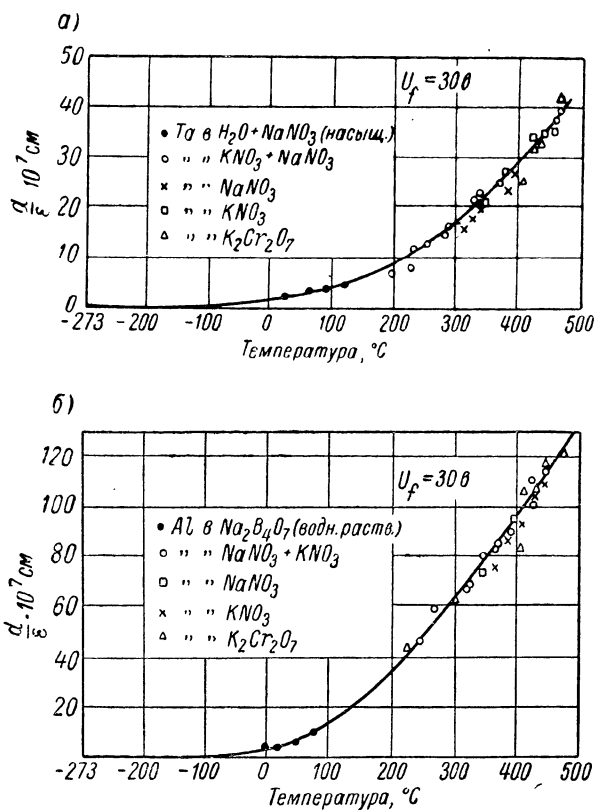


Рис. 2-4. Зависимость $\frac{d}{\epsilon}$ от температуры: а — для тантала и б — для алюминия

Формовка при температурах до 100° С производилась в водных растворах: для тантала — NaNO_3 , для алюминия — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, а при температурах от 200 до 500° С в расплавленных солях: $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, NaNO_3 , KNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Результаты измерений представлены на кривых рис. 2-4, а и б.

Эти измерения показали, что после длительной формовки толщина слоя и при высоких температурах пропорциональна напряжению формовки и не зависит от состава электролита.

Зависимость толщины слоя после длительной формовки от температуры хорошо передается уравнением:

$$d = AT^2 e^{-\frac{B}{T}},$$

где T — абсолютная температура, A и B — постоянные величины, имеющие значения: для алюминия $A = 0,00343$, $B = 519$; для тантала $A = 0,00157$, $B = 470$.

§ 2-4. Структура оксидных слоев на вентильных металлах, формованных в электролитах, не растворяющих окись металла

Исследования структуры оксидных слоев, образованных на алюминии при анодном окислении в электролитах, не растворяющих окись металла, производились рентгенографическими и электронографическими методами.

Бюргерс, Клаассен и Цернике (W. G. Burgers, A. Claassen und J. Zernike) [Л. 32] формовали алюминий в растворе 100 г борной кислоты и 2 г буры в 1 л воды при температуре около 100°С и напряжении 500 в. Оксидный слой отделялся от алюминия растворением металла в слабой соляной кислоте.

Сопоставление рентгенограмм для оксидного слоя, полученного формовкой, и чистого препарата Al_2O_3 показало, что оксидный слой имеет кристаллическую структуру $\gamma-Al_2O_3$.

Произведенный Фервеем (E. J. W. Verwey) [Л. 33] анализ рентгенограмм, полученных Бюргерсом, привел к заключению, что образующийся при анодном окислении алюминия слой имеет кристаллическую структуру $\gamma'-Al_2O_3$ с кубической решеткой, плотностью 3,29.

Я. М. Ксэндзов в 1950 г., снимая электронограммы тонких оксидных слоев, формованных в различных электролитах, не растворяющих окись алюминия, изолированных в потоке сухого хлористого водорода, установил, что независимо от состава электролитов они либо аморфны, либо представляют собой сочетание аморфной фазы со слабо выраженными элементами кубической кристаллической решетки, соответствующей γ или $\gamma'-Al_2O_3$. В этом исследовании показано, что повышение температуры электролита при формовке до 100°С вызывает появление в электронограммах дифракционных колец, соответствующих кубической кристаллической решетке.

Рентгенографические исследования оксидных слоев на алюминии, произведенные ван Геелем и Шеленом [Л. 27], привели к выводу, что формовка при комнатной температуре дает аморфные слои, формовка при температуре 100°С приводит к появлению в оксидных слоях кристаллических образований со структурой $\gamma'-Al_2O_3$.

Барнхэм (J. Barnham) [Л. 34], исследуя рентгенографически оксидные слои, формованные на чрезвычайно чистом алюминии (99,99% Al), изолированные растворением алюминия в слабой соляной кислоте, установил структуру $\gamma-Al_2O_3$.

Бюргерс, Клаассен и Цернике [Л. 32] исследовали также рентгенографически оксидные слои на тантале, цирконии и титане.

Тантал формировался в растворе борной кислоты и буры при 200 *в*. Снималась Дебай-Шереровская рентгенограмма полоски формованного тантала, которая сравнивалась с рентгенограммами чистого металлического тантала и пентоксида тантала. Это сопоставление показало, что формованный оксидный слой представляет собой Ta_2O_5 .

Для оксидного слоя на цирконии, формованного при 50 *в* в фосфорной кислоте, была установлена моноклинная структура ZrO_2 . Для оксидного слоя на титане, формованного при 200 *в* в фосфорной кислоте, — тетрагональная TiO_2 (анатаз).

Существенным вопросом макроструктуры оксидных слоев на вентильных металлах является вопрос о наличии и размерах пор.

Исследования свободных оксидных слоев, формованных в электролитах, не растворяющих окись алюминия, при напряжениях от 5 до 50 *в*, выполненные Я. М. Ксендзовым при помощи электронного микроскопа, приводят к выводу, что в этих слоях не наблюдается пор даже при наибольших увеличениях, достигаемых электронным микроскопом.

При фокусировании электронного пучка на исследуемом оксидном слое он дает первоначально равномерное затемнение экрана. Однако в течение очень короткого времени картина на экране микроскопа меняется; в оксидном слое появляется структура в виде светлых и темных пятен.

Изменения структуры оксидного слоя во время наблюдения вызваны кристаллизацией вследствие сильного нагревания из-за поглощения электронных лучей. Образующиеся кристаллы вырастают вертикально, создавая между собою углубления, воспринимаемые наблюдателем как поры в оксидном слое. Аналогичную картину при исследовании пленок окиси алюминия в электронном микроскопе наблюдал и Барнхэм [Л. 34].

Таким образом, исследование оксидных слоев толщиной до 0,05 *мк*, формованных на алюминии в электролитах, не растворяющих окись алюминия, не позволяет установить наличия в них пор, имеющих диаметр, превышающий разрешающую силу электронного микроскопа. Можно только предполагать, что диаметр пор в таких оксидных слоях лежит за пределами разрешающей силы электронного микроскопа, т. е. имеет размеры меньше 0,005 *мк*.

§ 2-5. Электронная электропроводность тонких оксидных слоев на вентильных металлах

Если производить измерения зависимости силы тока от напряжения в электролитической ячейке с хорошо заформованным анодом и одновременно следить за толщиной оксидного слоя (например, по емкости ячейки), то можно определить наибольшую напряженность поля, ниже которой ток носит чисто электронный характер.

Измерения, произведенные Бетцом и Гюнтершульце [Л. 1], дали зависимость тока от напряжения (для алюминиевых анодов, формованных при 230 *в* в течение различного времени), представленную кривыми рис. 2-5.

На этом рисунке кривая 1 относится к аноду, формованному в течение 1 ч, кривая 2 — в течение 6 ч, кривая 3 — в течение 25 ч и кривая 4 — в течение 139 ч.

При достаточно длительной формовке зависимость силы тока от напряжения, почти вплоть до напряжения формовки, хорошо выражается уравнением:

$$I = aU^b, \quad (2-10)$$

где a и b — постоянные величины.

Наблюдения за началом увеличения толщины оксидного слоя позволили установить, что изображенная сплошной линией прямолинейная часть кривых относится к чисто электронному току, пунктирная часть кривых соответствует совместному прохождению электронного и ионного токов; начало ионного тока отмечено на кривых кружком.

В оксидных слоях, формованных достаточно долго, ионный ток появляется при напряженности поля $6,5 \div 6,8 \times 10^6$ в/см.

Соотношение (2-10) хорошо оправдывается для оксидных слоев на алюминии, формованных при напряжении выше 100 в. При малых формовочных напряжениях (до 12 в) зависимость тока от напряженности поля, после достаточно длительной формовки, удовлетворяет соотношению:

$$I = Ae^{BE}, \quad (2-11)$$

где E — напряженность электрического поля, а A и B — постоянные величины.

Это соотношение, соответствующее закону электронной эмиссии из катода, определяет электронные токи в очень тонких оксидных слоях.

В оксидных слоях на тантале, ниобии и висмуте также имеет место электронная электропроводность, причем зависимость силы тока от напряженности поля удовлетворяет соотношению (2-11) и при больших толщинах оксидных слоев.

Рассматривать удельную электропроводность оксидных слоев на вентильных металлах как постоянную величину, характеризующую материал, подобно тому как это делается для ряда других диэлектриков, не имеет смысла, так как оксидные слои всегда работают при таких напряженностях электрического поля, при которых электропроводность сильно зависит от напряженности поля. Помимо этого величина удельной электропроводности в значительной степени определяется чистотой анодного металла и электролита, использованного для формовки.

Однако, если вычислить значение удельной электропроводности оксидного слоя по силе тока в электролитической ячейке с очень

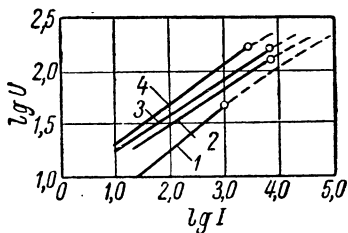


Рис. 2-5. Зависимость силы тока от напряжения в оксидном слое на алюминии после формовки различной длительности

чистыми и тщательно отформованными анодами, то при напряженности поля порядка $5 \cdot 10^6$ в/см и температуре 20° С получим

$$\text{для } \text{Al}_2\text{O}_3: \sigma = 10^{-13} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1};$$

$$\text{для } \text{Ta}_2\text{O}_5: \sigma = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}.$$

С. С. Гутиным [Л. 35] были произведены измерения удельной электропроводности оксидного слоя на алюминии в условиях, когда одним электродом служил металл, на котором был отформован оксидный слой, а другим — плазма газового разряда. Измерения производились при напряженности поля $1,5 \cdot 10^6$ в/см. В этих условиях удельная электропроводность оказалась равной $1,5 - 2 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

§ 2-6. Измерения электрических характеристик тонких оксидных слоев с металлическими электродами

Все рассмотренные в предыдущих параграфах измерения электрических характеристик оксидных слоев производились в электролитических ячейках, в которых отрицательным электродом служил электролит. Казалось существенным исследовать электрические характеристики оксидных слоев в элементарных конденсаторах, в которых диэлектриком служит оксидный слой, помещенный между двумя металлическими обкладками.

Однако исследование такого элементарного конденсатора наталкивалось на существенные трудности. Ранние попытки произвести измерения на образцах, в которых на формованный анод после промывки и просушки наносился второй электрод в виде слоя напыленного металла, приводили при сколь-нибудь значительной площади второго электрода к короткому замыканию. Такой результат объяснялся наличием в оксидном слое трещин и слабых мест в виде металлических или других проводящих включений.

Применив для формовки металл с содержанием алюминия 99,99%, Барнхэм [Л. 34] сумел получить элементарные конденсаторы с диэлектриком из формованного электролитически слоя Al_2O_3 , в которых второй электрод осуществлялся напылением на поверхность оксидного слоя металлического алюминия.

На таких конденсаторах была измерена зависимость обратной величины емкости на $1 \text{ см}^2 \left(\frac{1}{C_{\text{уд}}} \right)$ от напряжения формовки. Результаты измерений приведены на рис. 2-6, из которого видно, что между обратной величиной емкости и напряжением формовки имеет место строгая линейная зависимость в широком интервале напряжений.

Из рис. 2-6 может быть получено соотношение:

$$\frac{d}{\varepsilon} = 0,165 \cdot 10^{-7} U_{\phi}.$$

Используя полученное раньше значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 10$, найдем:

$$a = 1,65 \cdot 10^{-7}.$$

Следует считать, что полученное в этих опытах для a в уравнении (2-5) значение $1,65 \cdot 10^{-7}$ см/в находится в хорошем соответствии со значениями, измеренными другими способами (см. § 2-3).

В этих опытах был также измерен температурный коэффициент емкости элементарного конденсатора с диэлектриком из Al_2O_3 . Для этой величины получено значение $330 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$.

Образцы аналогичных конденсаторов с диэлектриком из формованного оксидного слоя тантала получили Берри и Слоан (R. Berry and D. Sloan) [Л. 36]. В опытах этих исследователей металлический слой тантала наносился катодным распылением на изоляционную подложку (стекло, керамику). Предполагалось, что незначительные примеси посторонних металлов в тантале при катодном распылении распределяются равномерно по всему осадку и не дадут концентрированных точечных загрязнений.

Напыленный осадок оксидировался в электролитической ячейке и на его поверхность наносился второй электрод распылением золота.

Образцы, изготовленные таким способом, не закорачивались и допускали измерения при напряжениях, близких к напряжению формовки.

Величина емкости элементарных конденсаторов пропорциональна площади электродов и при напряжениях формовки, превышающих 50 в, обратно пропорциональна напряжению формовки. В интервале температур от $-196^\circ C$ до $+170^\circ C$ емкость линейно возрастает с температурой. Температурный коэффициент емкости в этом интервале температур равен $250 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$.

Удельное сопротивление оксидного слоя, измеренное на образце, заформованном при 150 в, составляет при 100 в — $9 \cdot 10^{15}$ ом·см, при 60 в — $5,7 \cdot 10^{16}$ ом·см. Эти значения получены при положительном танталовом электроде и отрицательном золотом электроде.

Электропроводность образцов асимметрична. При изменении полярности на обкладках ток утечки возрастает с течением времени и достигает существенно больших значений, чем при положительном включении тантала.

А. П. Белова, Л. Г. Горская и Л. Н. Закгейм [Л. 37] использовали для исследования оксидных слоев на вентильных металлах следующий способ изготовления образцов. Фольга из подлежащего исследованию вентильного металла после очистки подвергалась оксидированию в электролитической ячейке. Из формованной фольги вырубалась пластинка размером $6,5 \times 6,5$ мм, пластинка наклеивалась на керамическую плату, имеющую два серебрянных паза (рис. 2-7). Контакт оксидированного металла с одним из пазов платы

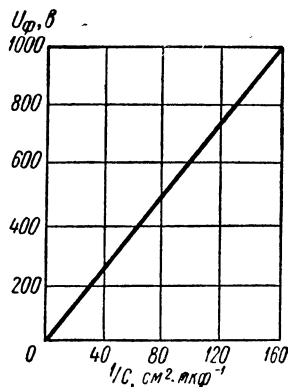


Рис. 2-6. Зависимость обратной емкости $\frac{1}{C}$ от напряжения формовки

осуществлялся с помощью проводящего серебряного лака. Второй металлической обкладкой конденсатора служил тонкий слой металла (обычно алюминия), напыленного на поверхность оксидного слоя в вакууме.

Важным обстоятельством при изготовлении образца является создание «мостика» из изолирующей смолы для обеспечения плавного перехода «вывода» распыленной металлической (алюминиевой) обкладки на второй паз платы через край фольги (рис. 2-7).

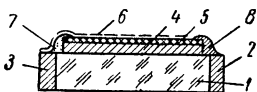
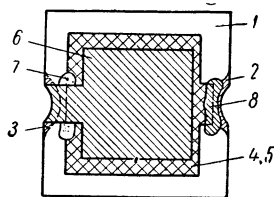


Рис. 2-7. Схема устройства образца для измерения электрических характеристик оксидного слоя между металлическими электродами

1 — керамическая плата; 2 и 3 — серебряные и облуженные пазы; 4 — танталовая фольга; 5 — слой окиси тантала; 6 — алюминиевая обкладка; 7 — «мостик» из изолирующей смолы; 8 — проводящий лак

Применение таких образцов позволяет исключить влияние проводящих включений в оксидном слое, возникающих в тех местах, где в анодной фольге имелись точечные примеси посторонних металлов или трещины, так как при прохождении большого тока через проводящее включение происходит оплавление второго электрода вокруг включения, и таким образом дефектное место изолируется.

Для изоляции дефектных мест перед измерением образцы подвергались тренировке, состоящей в кратковременной подаче напряжения, поднимаемого ступенями до значения, составляющего приблизительно половину напряжения формовки, от источника, имеющего на выходе емкость порядка 0,01 мкф.

Изготовленные таким способом элементарные конденсаторы с диэлектриком из Al_2O_3 , Ta_2O_5 и ZrO_2 были подвергнуты исследованиям.

На рис. 2-8 приведена зависимость емкости на 1 см^2 поверхности анода от напряжения формовки для слоев Al_2O_3 , Ta_2O_5 и ZrO_2 . Из рисунка видно, что емкость изменяется обратно пропорционально напряжению формовки подобно тому, как это имеет место и при измерениях в электролитах.

Несколько меньшая величина емкости на единицу поверхности анода при измерениях с металлическими электродами по сравнению с измеренной в электролите (в отличие от результатов, полученных Барнхэмом), возможно, связана с уменьшением поверхности второй обкладки при тренировке из-за оплавления обкладки вокруг проводящих включений и лучшим заполнением пор при измерениях в электролите.

Температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь при частоте 1000 гц представлены на рис. 2-9. Емкость всех трех оксидных слоев линейно возрастает с температурой. Для температурного коэффициента емкости Ta_2O_5 получено значение $250 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, совпадающее с определенным Берри и Слоан; для

Al_2O_3 получено несколько больше, чем у Барнхэма значение $440 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ и для ZrO_2 $310 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Тангенс угла потерь при частоте 1000 гц у всех трех оксидных слоев при 20° С имеет значение $5-8 \cdot 10^{-3}$ и экспоненциально возрастает с температурой.

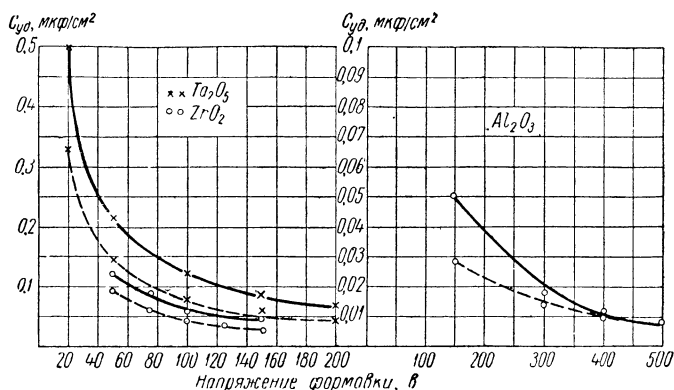


Рис. 2-8. Зависимость емкости на 1 см² поверхности от напряжения формовки для образцов на Al, Ta и Zr
сплошная линия — измерения в электролите; пунктирная линия — измерения с металлическими обкладками

На рис. 2-10 представлена зависимость тока утечки от времени при положительном и отрицательном включении металла, на котором отложен оксидный слой, для Ta_2O_5 и ZrO_2 . Измерения производились

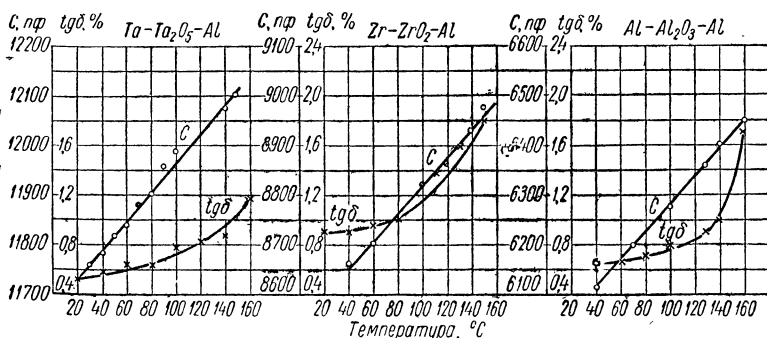


Рис. 2-9. Температурная зависимость емкости и $\text{tg } \delta$ конденсаторов с диэлектриком: Ta_2O_5 , ZrO_2 и Al_2O_3

как на воздухе в комнатных условиях, так и в вакууме при давлении 0,2 мм рт. ст. после сушки образца в течение 1 ч при температуре 140° С.

Из рисунка видно, что при положительном включении металла, на котором образован оксидный слой, наблюдается обычное спадание

тока со временем. При обратном включении имеет место возрастание тока со временем в течение многих минут. При измерениях в вакууме это возрастание тока для Ta_2O_5 наблюдается при повышенной температуре, а для ZrO_2 — и при комнатной температуре.

Кривые рис. 2-10 отчетливо показывают наличие асимметрии электропроводности как при измерениях на воздухе, так и при измерениях под вакуумом после тщательной сушки образцов.

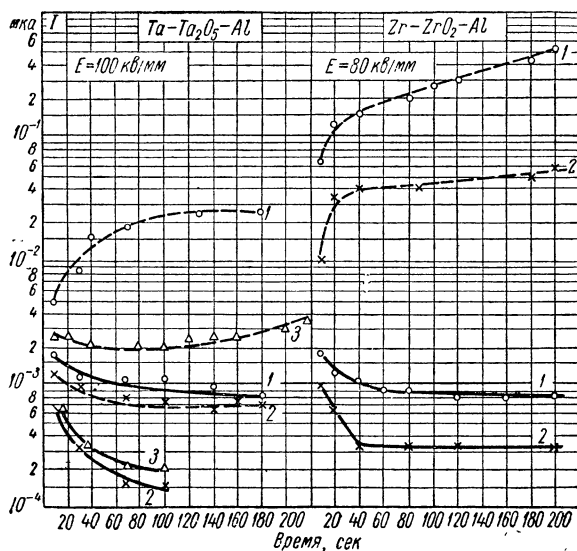


Рис. 2-10. Зависимость тока утечки от времени для Ta_2O_5 и ZrO_2 : сплошные кривые — в запирающем направлении; прерывистые — в проводящем направлении

1 — измерения на воздухе при 20° С; 2 — измерения в вакууме (после сушки) при 20° С; 3 — измерения в вакууме (после сушки) при 60° С

Асимметрия электропроводности видна также на рис. 2-11, на котором отложена зависимость плотности тока в оксидных слоях на Al_2O_3 , Ta_2O_5 и ZrO_2 от напряженности электрического поля при температурах 20, 100 и 150° С как при положительном включении металла, на котором образован оксидный слой, так и при обратном включении. Измерения производились в вакууме после тщательной сушки образцов. Плотность тока в обоих направлениях определялась по значению тока через 1 мин после наложения напряжения. При вычислении напряженности поля толщина слоя определялась по измеренной емкости, причем для диэлектрической проницаемости принимались значения: Al_2O_3 — 10, Ta_2O_5 — 27 и Zr — 20.

На рис. 2-12 представлена зависимость логарифма плотности тока от температуры в запирающем и проводящем направлениях. На ри-

Рисунке приведены кривые, измеренные на воздухе и в вакууме. И в этом случае значение плотности тока вычислялось по величине тока, измеренного через 1 мин после наложения напряжения.

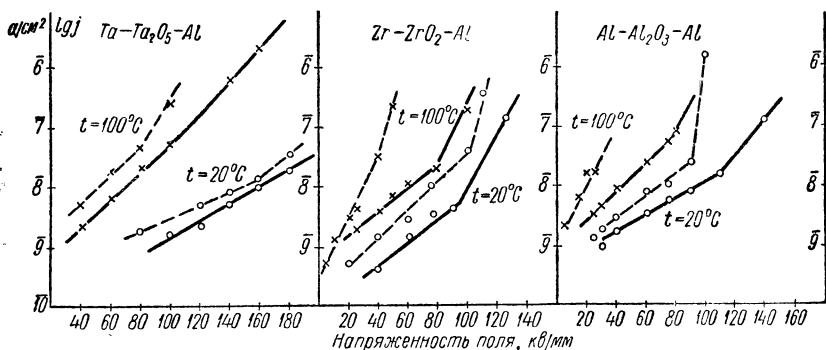


Рис. 2-11. Зависимость логарифма плотности тока от напряженности электрического поля: сплошные кривые — в запирающем направлении; прерывистые — в проводящем направлении (измерения в вакууме после сушки)

Кривые рисунков 2-11 и 2-12 показывают, что наблюдаемая асимметрия электропроводности существенно возрастает с повышением напряженности электрического поля и температуры.

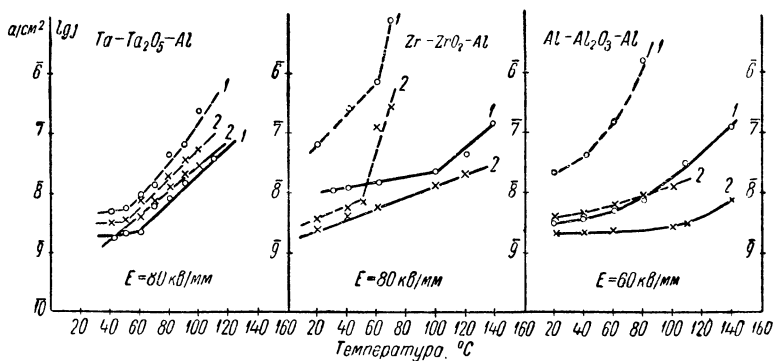


Рис. 2-12. Зависимость логарифма плотности тока от температуры: сплошные кривые — в запирающем направлении; прерывистые — в проводящем направлении
1 — измерения на воздухе; 2 — измерения в вакууме после сушки

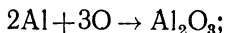
Приведенные в настоящем параграфе результаты исследования оксидных слоев на вентильных металлах открывают перспективу нового использования этих слоев с целью создания малогабаритных стабильных конденсаторов без электролита для низких рабочих напряжений.

§ 2-7. Структура оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия

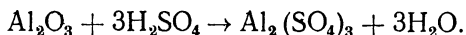
Образование оксидного слоя на алюминии при формовке в электролитах, растворяющих окись алюминия, является результатом двух противоположно направленных процессов: анодного электрохимического образования оксидного слоя и химического растворения слоя в электролите.

При формовке алюминия, например, в серной кислоте эти процессы протекают по реакциям:

1) анодное окисление алюминия:



2) растворение алюминия:



В зависимости от соотношения скоростей этих процессов при формовке алюминия в электролитах, растворяющих окись алюминия, может иметь место увеличение или убыль толщины оксидного слоя и привес или уменьшение веса формуемого образца с течением времени формовки.

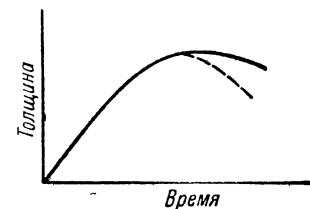


Рис. 2-13. Зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от времени формовки в серной кислоте. Пунктиром указан ход уменьшения толщины после выключения формующего тока

На рис. 2-13 изображена зависимость толщины оксидного слоя на алюминии от времени формовки в серной кислоте. В начале формовки имеет место прямолинейное увеличение толщины с течением времени. На этой стадии процесс образования оксидного слоя преобладает над процессом его растворения. Далее наступает замедление роста толщины оксидного слоя, и, наконец, при дальнейшем увеличении длительности формовки толщина оксидного слоя начинает убывать. В этих стадиях формовки, вследствие увеличения поверхности пор в оксидном слое, процесс растворения начинает преобладать над процессом образования. Пунктиром на рис. 2-13 показано уменьшение толщины оксидного слоя вследствие растворения после выключения формующего тока.

Исследования структуры оксидных слоев на алюминии, формованных в электролитах, растворяющих окись алюминия, были произведены по той же схеме, что и для естественных оксидных слоев на алюминии.

В этих опытах пластины чистого алюминия (99,95%) формовались в растворах 3—11% серной кислоты и 3% щавелевой кислоты до получения на их поверхности оксидных слоев толщиной 0,77, 1,54 и 2,30 мк. Из формованных пластин изготовлялись макеты электролитических конденсаторов и измерялась зависимость емкости на единицу поверхности анода от напряжения на зажимах ванны при формовке. По величине емкости вычислялась толщина оксидного слоя,

определяющего емкость, причем в этом вычислении величина диэлектрической проницаемости оксидного слоя принималась равной 10.

На рис. 2-14 приведены полученные Л. Г. Годес, З. Г. Гором и Л. Н. Закгеймом зависимости емкости на единицу поверхности анода и толщины диэлектрического слоя от напряжения на ванне при формовке. Независимо от состава электролита, режима формовки и общей толщины оксидного слоя, емкость на единицу поверхности анода изменяется обратно пропорционально, а толщина диэлектрического оксидного слоя — прямо пропорционально напряжению на ванне при формовке.

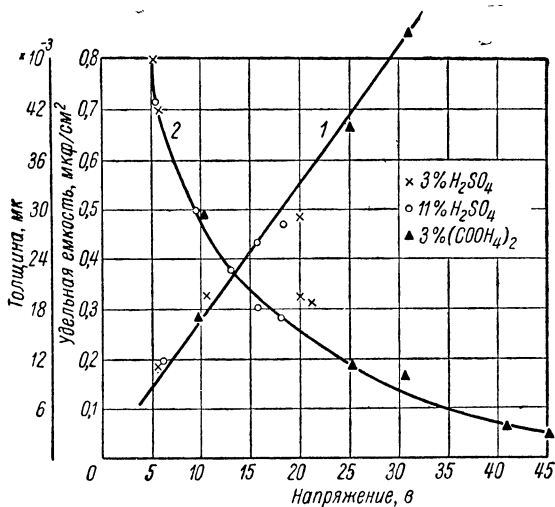


Рис. 2-14. Зависимость толщины диэлектрического слоя (1) и емкости на единицу поверхности алюминиевого анода (2) от напряжения формовки

Результаты этого исследования приводят к выводу, что в первой стадии формовки в электролитах, растворяющих окись алюминия, процесс образования оксидного слоя подчиняется тем же закономерностям, что и в электролитах, не растворяющих окись алюминия. В этой стадии на поверхности алюминия образуется тонкий сплошной слой окиси алюминия, толщина которого определяется только напряжением формовки. При дальнейшей формовке процесс наращивания оксидного слоя развивается, по-видимому, в соответствии со схемой, предложенной Н. Д. Томашевым и М. Н. Тюкиной [Л. 21]. Вследствие растворяющего действия электролита тонкий сплошной оксидный слой с внешней стороны превращается в пористый слой. Этот процесс сопровождается пробоем тонкого сплошного слоя, в результате которого в нем возникают поры. Стенки пор частично растворяются и гидратируются. Под пористым слоем снова формируется тонкий сплошной слой, вследствие чего толщина его с течением времени не изменяется.

Схема структуры оксидного слоя, формованного в электролите, растворяющем окись алюминия, по Томашеву и Тюкиной, представлена на рис. 2-15.

Рентгенографические исследования структуры оксидных слоев, формованных на алюминии в электролитах, растворяющих окись алюминия, показывают аморфную или зачаточную мелкокристаллическую структуру.

Если порошок, полученный из оксидного слоя, перед снятием рентгенограммы прокалить при температуре около 1000°C , то на рентгенограмме появятся отчетливые линии, соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, оксидный слой, возникающий на алюминии при формовке в электролитах, растворяющих окись алюминия, представляет собой сильно пористую и частично гидратированную аморфную окись алюминия.

Простота получения оксидных покрытий в электролитах, растворяющих окись алюминия, и возможность регулировать толщину и свойства таких покрытий обеспечили им широкое применение для защиты изделий из алюминия и его сплавов от коррозии.

В сухом виде оксидные слои на алюминии имеют достаточно хорошие электрические характеристики. Вследствие этого оксидные покрытия на алюминиевых элементах находят также применение в качестве электрической изоляции на низкие рабочие напряжения, главным образом, в нагревательных приборах.

В производстве электролитических конденсаторов оксидные слои, формируемые на алюминии в электролитах, растворяющих окись алюминия, используются в качестве защитных слоев на аноде; под эти «толстые» слои наносят тонкий диэлектрический оксидный слой в электролитах, не растворяющих окись алюминия. Благодаря значительной пористости эти слои легко пропитываются электролитом и могут выполнять функции прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ВЫПРЯМЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ И УНИПОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

§ 3-1. Униполярная электропроводность и выпрямляющее действие оксидных слоев в электролитах

Одной из основных особенностей электролитической ячейки с заформованным вентильным металлом является ее униполярная электропроводность.

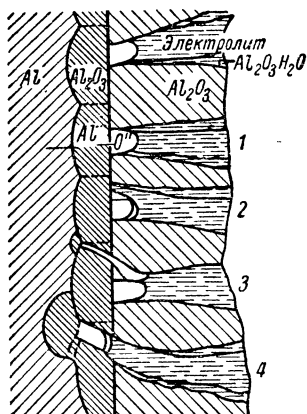


Рис. 2-15. Структура оксидного слоя, формованного на алюминии в растворе серной кислоты
1, 2, 3 и 4 — поры во внешнем слое

Если заформованный вентильный металл присоединен к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока, то ячейка в большинстве электролитов запирает ток. Малая величина тока, протекающего через ячейку в этом случае, определяется высоким сопротивлением оксидного диэлектрика. При подключении вентильного металла к отрицательному полюсу внешнего источника через ячейку проходят значительные токи.

Следует различать комбинации вентильных металлов и электролитов, в которых обнаруживается униполярная электропроводность при напряжении постоянного тока, но не имеет места выпрямление переменного тока, от таких, в которых происходит выпрямление переменного тока.

К первой группе принадлежат металлы, оксидные слои на которых легко восстанавливаются водородом при отрицательном включении. К их числу относятся, например, цинк, кадмий, висмут, сурьма и вольфрам.

Другая группа вентильных металлов, оксидные слои на которых не восстанавливаются водородом, выпрямляют переменный ток. К этой группе в первую очередь относятся алюминий и тантал.

Наиболее совершенным выпрямителем переменного тока является электролитическая ячейка с танталом. Танталовые выпрямители в течение продолжительного времени применялись в технике, пока не были вытеснены более дешевыми и совершенными твердыми выпрямителями.

Если униполярная электропроводность электролитических ячеек с металлами первой группы находит естественное объяснение в том, что при отрицательном включении оксидный слой восстанавливается до металла, то объяснение униполярной электропроводности и выпрямления переменного тока в ячейках с металлами второй группы значительно сложнее.

Осциллографические исследования тока, протекающего через ячейки с такими металлами, произведенные А. Добиашем и его сотрудниками [Л. 38], показали, что на переменном напряжении в отрицательный полупериод ток устанавливается не с начала полупериода, а только при достижении определенного напряжения на ячейке. Типичная осциллограмма для такой ячейки представлена на рис. 3-1.

Напряжения, при котором начинается прохождение тока в отрицательный полупериод, называют минимальным напряжением.

Для тантала минимальное напряжение составляет приблизительно 37%, а для алюминия 45% от того напряжения, при котором возникает значительный ионный ток при положительном включении ячейки.

Минимальное напряжение очень мало зависит от плотности тока, концентрации и состава электролита.

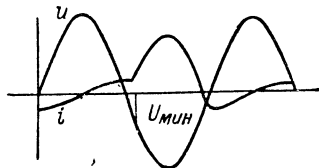


Рис. 3-1. Осциллограмма тока и напряжения в электролитической ячейке с анодом из вентильного металла

Только в том случае, когда в электролите присутствуют ионы калия или натрия, минимальное напряжение резко падает. Минимальное напряжение убывает также при повышении температуры.

Однако не во всех электролитах электролитические ячейки с алюминиевым анодом запирают ток при положительном алюминии и пропускают в противоположном направлении. Исследуя различные водные растворы, Добиаш, Крамп и Лебединская [Л. 38] установили, что в растворах соляной и азотной кислот, а также в растворах некоторых солей многовалентных металлов этих кислот $[\text{AlCl}_3]$ и $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$ запирание тока имеет место в тот полупериод, когда алюминий находится под отрицательным потенциалом и, наоборот, ячейка пропускает ток в полупериод, при котором алюминий положителен.

Л. Н. Закгеймом [Л. 39] был проведен ряд опытов по измерению токов в проводящем и запирающем направлениях в электролитической ячейке с заформованным алюминиевым электродом в следующих водных растворах: HNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, HCl , NaCl , CrCl_3 и хлористом уране.

Таблица 3-1

Коэффициент выпрямления оксидного слоя на алюминии
в разных электролитах

Напряже- ние, в	Ток, ма		Коэффициент асимметрии
	алюминий положительный	алюминий отрицательный	
	Электролит HNO_3		
10	150	60	—2,5
20	1000	150	—6
	Электролит NaNO_3		
20	1,5—2	60—70	От +40 до +25
30	2,5—3	90—100	+33
	Электролит $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		
20	27	7	—4
30	75	20	—3,5
	Электролит $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$		
20	90—100	5—10	От —18 до —10
	Электролит $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		
30	90	5—6	От —18 до —15
50	120	15	—8
	Электролит $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$		
15	50—70	2—3	—25
	Электролит HCl		
5	40	0,5	—80
10	55—60	5—6	—10
	Электролит NaCl		
10	15—20	92	От +6 до +5
15	25	110	+4
	Электролит CrCl_3		
35	80	0,5	—160
55	120	3	— 40
	Электролит — хлористый уран		
10	11	0,05	—220
35	52	1	— 50
60	85	2	— 42

В этих опытах алюминиевая пластина предварительно формовалась в водном растворе 12% борной кислоты и 0,05% буры при напряжении 300—350 в. Заформованная пластина отмывалась дистиллированной водой и переносилась в электролитическую ячейку со слабым водным раствором исследуемого электролита. В качестве второго электрода служила платиновая пластина. Ток, проходивший через ячейку, замерялся через 0,5 — 1 сек после включения напряжения.

В табл. 3-1 представлены результаты этих измерений, причем знаком «плюс» (+) в последнем столбце обозначено запираание при положительном алюминии, а знаком «минус» (—) — при отрицательном.

Аналогичные опыты с формованной пластиной тантала в растворах CrCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH дали во всех случаях запираание при положительном тантале.

Как видно из таблицы, инверсия знака электропроводности в оксидных слоях на алюминии имеет место как в самих кислотах HNO_3 , HCl , так и в их солях многовалентных металлов, начиная с двухвалентных $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$. Соли одновалентных металлов (NaNO_3 и NaCl) не дают еще инверсии знака электропроводности. По мере повышения валентности катиона коэффициент выпрямления увеличивается.

Наблюдаемая инверсия знака электропроводности в ряде электролитов послужила основанием электроосмотической теории выпрямляющего действия электролитических ячеек.

§ 3-2. Электроосмотическая теория выпрямляющего действия электролитических ячеек с алюминиевым анодом

Для объяснения механизма выпрямления тока в электролитических ячейках Мюллер и Конопицкий (W. J. Müller und K. Konopicky) [Л. 40] и независимо от них Добиаш, Крамп и Лебединская [Л. 38] предложили электроосмотическую теорию.

Согласно взглядам Добиаша и его сотрудников оксидный слой на вентильном металле рассматривается как пористая диафрагма. При наложении на электролитическую ячейку напряжения электролит в порах оксидного слоя испытывает действие двух сил — электростатическое притяжение обкладок конденсатора — стремится втянуть электролит в поры до соприкосновения со второй обкладкой; эта сила не зависит от природы электролита; вторая сила — электроосмотическая — в зависимости от комбинации материала стенок пор и электролита может действовать либо в направлении протекания тока, либо в противоположном направлении. В первом случае, при положительном включении металла, эта сила действует в направлении, противоположном электростатическому притяжению, и вытесняет электролит из пор; во втором случае она совпадает по направлению с электростатическим притяжением и также втягивает электролит в поры.

В зависимости от соотношения этих сил можно получить запираание тока как при положительном включении металла (если электроосмотическая сила направлена по току и преобладает над электроста-

тическим притяжением, вытесняя электролит из пор), так и при отрицательном включении металла (если электроосмотическая сила направлена против тока и также преобладает над электростатическим притяжением).

Величина и знак электроосмотического смещения зависят как от материала диафрагмы, так и от природы электролита.

Чистая вода в большом количестве диафрагм смещается по направлению тока. Такое электроосмотическое смещение имеет место во всех диафрагмах кислого характера, например, SiO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_5 , H_2WO_4 .

В диафрагмах основного характера, к которым должен быть отнесен и Al_2O_3 , может иметь место смещение электролита как в направлении тока, так и в противоположном. Исследования Перрена пока-

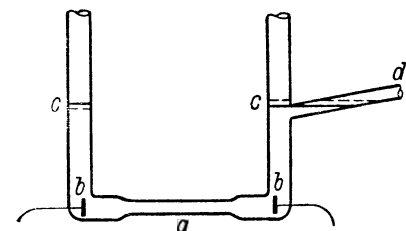


Рис. 3-2. Прибор с алундовым капилляром для наблюдений электроосмотического перемещения электролитов

зали, что в таких диафрагмах слабые кислые растворы (HCl и HNO_3) дают электроосмотическое смещение против тока. Обращению электроосмотического смещения в диафрагмах основного характера действуют, согласно этому исследованию, повышенные концентрации водородных ионов и присутствие в электролитах многовалентных катионов при одновалентном анионе.

Таким образом, в слое окиси алюминия можно ожидать обращенного смещения в растворах кислот HCl и HNO_3 и в солях AlCl_3 и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, т. е. как раз в тех электролитах, в которых Добиаш и со-

трудники наблюдали инверсию выпрямления.

Описанные в предыдущем параграфе опыты со многими электролитами в электролитической ячейке с алюминиевым электродом качественно подтвердили этот вывод.

Существенным представилось произвести наблюдения электроосмотического перемещения электролитов в алюмооксидном капилляре.

Для этой цели Закгеймом [Л. 39] был поставлен опыт в приборе, изображенном на рис. 3-2. В этом приборе a — алундовый капилляр, b — платиновые электроды, c — стеклянные трубки и d — стеклянный капилляр. Направление перемещения жидкости определялось по движению ее в капилляре. Результаты наблюдений в этом приборе представлены в табл. 3-2.

Этот опыт показывает, что электролиты, дающие запираение тока при положительном алюминии в электролитической ячейке, перемещаются в алундовом капилляре от положительного электрода к отрицательному. Азотная кислота, дающая запираение тока при отрицательном алюминии, перемещается в противоположном направлении. Таким образом, и здесь получается хорошее согласие с электроосмотическими представлениями о механизме выпрямления тока в электролитической ячейке с вентильным металлом.

Перемещение электролитов в алуновом капилляре

Раствор	Направление перемещения
Дистиллированная вода	От положительного электрода к отрицательному
Слабый раствор борной кислоты	То же
1% раствор пентабората аммония	»
» » буры	»
Слабый раствор аммиака	»
0,01 N раствор азотной кислоты	От отрицательного электрода к положительному

Наблюдаемое на осциллограммах запаздывание в установлении тока в проводящем направлении (рис. 3-1) по предположению Добиаша связано с временем, необходимым для вытеснения газа из тонких пор оксидного слоя и заполнения их электролитом.

Особенно существенна возможность объяснения, с точки зрения электроосмотической теории, такого же характера запаздывания в электролитах, характеризующихся инверсией электропроводности. Электроосмотическая теория дает также удовлетворительное объяснение резкому понижению минимального напряжения в электролитах, содержащих ионы калия и натрия, по сравнению с электролитами, содержащими ион водорода.

Это объяснение заключается в том, что понижение электрокинетического потенциала, вызванное ионами водорода, затрудняет прохождение пузырьков газа через электролит в порах оксидного слоя.

Электроосмотическая теория выпрямления предполагает наличие сквозных пор в оксидных слоях на вентильных металлах. Высокое сопротивление ячейки в запирающем направлении определяется тем, что при прохождении тока в этом направлении электролит вытесняется из пор, в то время как в проводящем направлении они заполняются электролитом. Таким образом, в проводящем направлении ток проходит не по всей поверхности, а только через поры. Это предположение подтверждается опытами Вермилия [Л. 41] и Юнга [Л. 42], наблюдавшими появление пузырьков водорода при прохождении тока в проводящем направлении на поверхности оксидного слоя на тантале на одних и тех же местах.

Результаты исследований структуры оксидных слоев на алюминии, изложенные во второй главе, привели к выводу, что, если сквозные поры и существуют в оксидном слое, то диаметр их меньше 0,005 мк. В этой же главе было показано, что емкость электролитической ячейки определяется сплошным оксидным слоем, покрывающим анод. Представляется существенным выяснить, не противоречит ли это электроосмотической теории выпрямления, требующей наличия пор в оксидном слое. Для решения этого вопроса следует оценить общую площадь поперечного сечения всех пор в оксидном слое, которая была бы достаточна для установления тока в проводящем направлении.

Из соотношения электропроводности оксидного слоя и электролитов и величины коэффициента выпрямления легко вычислить, какую часть поверхности оксидного слоя должны занимать поры. В нормальных электролитах, не повреждающих оксидного слоя на алюминии при прохождении тока (растворы борной кислоты и буры или боратов аммония), коэффициент выпрямления, равный отношению силы тока при одинаковой разности потенциалов в пропускающем и запирающем направлениях, лежит в пределах 5000—10 000; удельная электропроводность оксидного слоя на алюминии при напряжениях, соответствующих прохождению чисто электронного тока, может быть принята равной $10^{-13} - 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, удельная электропроводность электролитов лежит в пределах $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из этих данных отношение площади поперечного сечения сквозных пор к полной поверхности оксидного слоя может быть оценено по формуле:

$$\frac{s_2}{s_1} = n \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 10^{-6} - 10^{-8},$$

где

s_2 — суммарная площадь поперечного сечения сквозных пор;

s_1 — общая площадь оксидного слоя;

n — коэффициент выпрямления;

σ_1 — удельная электропроводность оксидного слоя и

σ_2 — удельная электропроводность электролита.

Таким образом, лишь ничтожная часть поверхности оксидного слоя должна быть занята порами. Этот слой может считаться практически сплошным; его емкость и сопротивление изоляции в запирающем направлении определяются свойствами и геометрическими размерами оксида. Существенное значение поры имеют только в механизме выпрямляющего действия, пропуская ток в проводящем направлении.

§ 3-3. Электрические теории выпрямляющего действия и униполярной электропроводности оксидных слоев

Предложенная Гюнтершульце [Л. 1] схема объяснения механизма выпрямляющего действия и униполярной электропроводности электролитических ячеек с электродом из вентильного металла исходит из анализа зависимости минимального напряжения от толщины оксидного слоя. Экстраполируя эту зависимость на нулевую толщину оксидного слоя, Гюнтершульце находит значение работы выхода электронов из металла в оксидный слой при включении ячейки в пропускающем направлении. Поскольку работа выхода электронов из электролита в оксидный слой больше работы выхода из металла, имеет место асимметрия электропроводности. Минимальное напряжение, при котором устанавливается ток, в проводящем направлении, связывается с необходимостью поднять напряжение до значений, обеспечивающих выход электронов из металла в оксидный слой.

Однако эта точка зрения, помимо того, что она не объясняет инверсии знака электропроводности в некоторых электролитах, не нахо-

дит опытного подтверждения при исследовании токов в проводящем направлении при наложении на ячейку постоянного напряжения.

Как показали опыты, проведенные Закгеймом [Л. 39], большие токи в проводящем направлении устанавливаются при значениях напряжения значительно меньших, чем минимальное напряжение, определенное из осциллограмм на переменном напряжении.

Так, например, в табл. 3-3 приведены значения токов в проводящем направлении на пластинах алюминия и тантала, предварительно хорошо отформованных в растворе 10% борной кислоты и 0,05% буры при напряжении 350 в.

Из таблицы видно, что значительные токи устанавливаются при напряжениях 10—30 в, хотя минимальные напряжения, определенные из осциллограмм, составляют для алюминия 45% и для тантала 37% от напряжения формовки.

В данном случае при напряжении формовки 350 в минимальные напряжения должны были бы иметь значения: для алюминия — около 160 в и для тантала — около 130 в.

Вытекающее из электроосмотической теории объяснение минимального напряжения, связывающее его с запаздыванием в установлении тока

в проводящем направлении, гораздо лучше соответствует наблюдениям.

Качественная теория выпрямляющего действия электролитических ячеек с танталовым электродом, связывающая это явление с образованием в оксидном слое объемного заряда положительных ионов, развита Хэрингом [Л. 8]. В § 1-3 были изложены представления этого исследователя о механизме установления высоковольтной поляризации и на рис. 1-10 изображена картина распределения положительного заряда в оксидном слое при формовке.

Положительные ионы тантала, вошедшие в оксидный слой, могут перемещаться в нем только в том случае, если приложенное извне напряжение превышает электродвижущую силу поляризации объемного заряда в слое.

При комнатной температуре перемещение возможно, если напряженность поля в слое порядка 0,1 в/Å. Это означает, что избыток ионов, занявших определенные места в междузлиях структуры оксидного слоя, остается фиксированным («замерзшим») на этих местах до тех пор, пока не будет подведена требуемая для их движения энергия активации.

При разряде поляризованной электролитической ячейки избыток ионов тантала не может уйти обратно в танталовый электрод, так как

Таблица 3-3

Сила тока в проводящем направлении в оксидных слоях на алюминии и тантале

Время, сек	Ток утечки, ма	
	Алюминий в 0,1% растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Тантал в 0,1% растворе $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
	$U=10$ в	$U=30$ в
0	27	30
5	30	40

напряженность поля при разряде меньше $0,1 \text{ в/Å}$ и, следовательно, недостаточна для перемещения ионов. Это значит, что асимметричное распределение ионов тантала остается «замороженным», и разряд электродвижущей силы, созданной этими ионами, осуществляется за счет перемещения электронов. Разряжающие электроны освобождаются с адсорбированных на границе оксидный слой-электролит ионов кислорода и, перемещаясь через цепь разряда, входят в тантал и далее в оксидный слой.

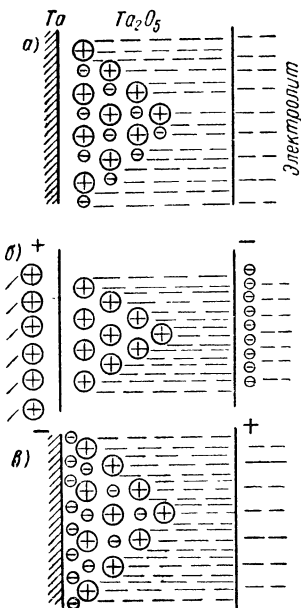


Рис. 3-3. Распределение зарядов в оксидном слое: а — после завершения разряда, б — при наложении формовочного напряжения в запирающем направлении и в — при наложении напряжения в пропускающем направлении

Нейтрализованные электронами ионы тантала могут рассматриваться как «атомы» тантала, расположенные на тех же местах, где находились ионы тантала.

На рис. 3-3, а представлена схема распределения зарядов в оксидном слое и электролитической ячейке, соответствующая завершённому разряду. В этом состоянии в оксидном слое и на его границах нет свободных зарядов, он полностью нейтрален и представляет собой хороший диэлектрик.

Если наложить полное напряжение, при котором была завершена формовка, в запирающем направлении, электроны должны покинуть оксидный слой, и появиться на границе оксидный слой-электролит в качестве заряда адсорбированных ионов кислорода. Этому состоянию соответствует схема распределения зарядов рис. 3-3, б. В этом состоянии ток через слой заперт, так как приложенное напряжение уравнивается обратной электродвижущей силой поляризации.

Если на ячейку в состоянии, соответствующем рис. 3-3, а, наложить напряжение в пропускающем направлении (тантал —), то ток в оксидном слое определится электронами, связанными с ионами тантала (рис. 3-3, в). При этом необходимо, чтобы приложенное напряжение превосходило напряжение разложения водного электролита. Электроны проходят через границу оксидный слой-электролит и участвуют в реакции $2\text{H}^+ + 2(-) \rightarrow \text{H}_2$, приводящей к выделению на этой границе водорода. Одновременно равное число электронов засасывается в оксидный слой из танталового электрода. Таким образом осуществляется постоянное прохождение тока, пока к ячейке приложено напряжение. Когда к ячейке приложено переменное напряжение, картина распределения зарядов меняется между схемами рис. 3-3, б и в. Эти изменения электронного характера происходят практически мгновенно. Оксидный слой работает попеременно: а) как

ионный объемный заряд, уравнивающий приложенное напряжение и запирающий таким образом ток и б) как электронный полупроводник, который пропускает электронный ток.

Шольте и ван Геель (J. W. Scholte and W. Ch. van Geel) [Л. 43], исследуя частотную зависимость полного сопротивления оксидированного алюминиевого анода в электролитической ячейке, пришли к заключению, что сопротивление оксидного слоя изменяется по толщине.

Схема замещения оксидного слоя представляется последовательным соединением элементарных емкостей, шунтированных сопротивлениями, изменяющими свою величину от местоположения в оксидном слое, величины и направления электрического поля.

Анализ результатов этого исследования привел авторов к выводу, что в оксидном слое на границах с металлом и электролитом имеют место отклонения от стехиометрического состава, вследствие чего образуются тонкие пленки с повышенной электропроводностью. В средней части оксидного слоя сохраняется правильный стехиометрический состав, и этот участок имеет характеристики диэлектрика.

Можно предположить, что со стороны металла в структуре оксидного слоя существует избыток положительных ионов алюминия, вошедших в междуузлия при формовке, и вследствие этого здесь возникает электронная электропроводность. Со стороны электролита следует допустить избыток ионов кислорода в структуре оксида, и соответственно здесь возникает слой с дырочной электропроводностью. Схема расположения слоев с разной электропроводностью представлена на рис. 3-4.

Таким образом, по Шольте и ван Геелю в оксидном слое образуется $p-i-n$ -переход, который определяет выпрямляющее действие и униполярную электропроводность оксидного слоя.

Можно легко установить, что при предложенном распределении слоев с электронной и дырочной электропроводностью, мы получаем запираение тока при положительном металле и пропускание — при обратной полярности.

Поскольку в среднем слое с правильным стехиометрическим составом преобладает ионная электропроводность, при включении в пропускающем направлении (металл —) положительные ионы алюминия перемещаются в среднем слое в направлении от границы с p -слоем к границе с n -слоем, увеличивая тем самым нарушение стехиометрии в проводящих слоях и повышая электропроводность системы. При включении в обратном направлении (металл +) положительные

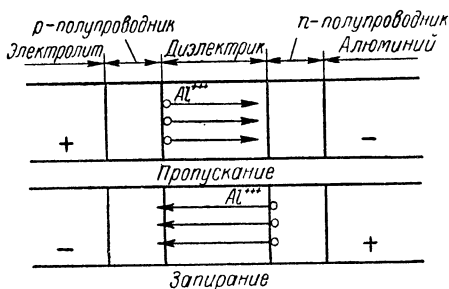


Рис. 3-4. Схема расположения слоев с разной электропроводностью в оксидном слое на алюминии

ионы алюминия будут перемещаться в обратном направлении, расширяя зону с правильной стехиометрией и увеличивая сопротивление системы.

Подобное же предположение об электронном механизме выпрямляющего действия оксидных слоев на тантале было высказано Кобаяси (M. Kobayashi) [Л. 44] и Сасаки (Y. Sasaki) [Л. 45].

Эти исследователи также полагают, что вблизи границы тантал-оксидный слой создается очень тонкий слой электронного полупроводника, а на внешней поверхности очень тонкий слой (20—50 Å) дырочного полупроводника. Возникновение этих слоев является следствием нарушения стехиометрического состава из-за вхождения ионов тантала в оксидный слой из металла и абсорбции на внешней поверхности ионов кислорода из электролита.

Между этими очень тонкими слоями окиси тантала с n - и p -электропроводностью лежит более толстый i -слой окиси тантала с правильным стехиометрическим составом. Таким образом, и здесь для тантала предполагается образование $p-i-n$ -перехода, который определяет выпрямляющее действие и униполярную электропроводность этих слоев.

Следует указать, что Кобаяси привлекает рассмотренную схему для объяснения униполярной электропроводности систем, в которых вторым электродом служит твердый полупроводник, а не электролит.

Рассмотренные выше качественные электрические теории выпрямляющего действия и униполярной электропроводности оксидных слоев на вентильных металлах имеют тот общий недостаток, что отводят электролиту пассивную роль, не учитывающую его физические и электрохимические свойства.

Смит (A. Smith) [Л. 46] развивает точку зрения об электронном механизме выпрямления, предполагая, однако, что носители электричества в виде электронов и дырок попадают в оксидный слой из электролита.

Согласно Смицу, при положительном включении металла на границе оксид—электролит разряжаются гидроксильные ионы (OH'); при этом электроны входят в зону проводимости оксидного слоя, а на поверхности оксида выделяется кислород. При отрицательном включений металла на поверхности оксида разряжаются ионы ($\text{H}_3\text{O}'$), причем в валентную зону оксидного слоя попадают дырки, а на поверхности выделяется водород.

Для объяснения знака выпрямления делается предположение о значительно меньшей интенсивности процессов разряда гидроксильных ионов, поставляющих электроны в зону проводимости, по сравнению с процессами, определяющими проникновение дырок в валентную зону.

Шмидт, Губер и Шварц (P. F. Schmidt, F. Huber and R. F. Schwarz) [Л. 47], исследуя токи в приводящем направлении, установили, что как величина тока, так и характер зависимости тока от напряжения определяются размерами катиона. По их представлениям прохождение тока в проводящем направлении определяется вытягиванием электронов из структуры оксидного слоя катионами, подошедшими к границе оксид—электролит.

Хотя последние две схемы отводят электролиту активную роль в механизме выпрямления, они не в состоянии, как и все рассмотренные выше электрические теории выпрямления, объяснить наблюдаемой в электролитических ячейках с алюминиевым электродом инверсии знака униполярной электропроводности в ряде электролитов.

Полное описание явлений выпрямления и униполярной электропроводности требует рассмотрения систем, в которых отсутствует жидкий электролит. Такими системами, также обладающими отчетливо выраженной униполярной электропроводностью, являются системы металл-оксидный слой — электронный полупроводник и металл-оксидный слой — металл (§ 2-6).

При разработке нового типа малогабаритных радиотехнических конденсаторов Тэйлор и Хэринг (R. Y. Taylor and H. E. Haring) [Л. 48] установили, что, если на оксидированный вентильный металл (алюминий, тантал) нанести слой электронного полупроводника MnO_2 , то получается система, во многих отношениях аналогичная электролитическому конденсатору. Емкость такой системы определяется толщиной (напряжением формовки) оксидного слоя; электропроводность системы, так же как в электролитической ячейке, асимметрична, причем запирающим является направление, при котором металл положителен, а полупроводник отрицателен.

В. И. Бочарова, А. А. Ефремова и Л. Н. Закгейм, исследуя такие системы, получили аналогичный результат при контакте оксидных слоев на алюминии и тантале с двуокисью марганца и с другими окислами металлов (окисью свинца, окисью никеля и окисью кобальта), имеющими электронную электропроводность.

Типичная вольтамперная характеристика для такой системы с танталовым электродом представлена на рис. 3-5. На этом рисунке для сравнения представлена также вольтамперная характеристика оксидированного тантала в серной кислоте.

Тэйлор и Хэринг полагают, что оксидный слой Ta_2O_5 содержит поры, которые являются следствием посторонних включений на поверхности тантала или повреждений оксидного слоя. Поры в оксидном слое могут быть непосредственно наблюдаемы при катодном включении формованного электрода в ванне с раствором медного купороса.

При анодном включении формованного электрода в электролитической ячейке поры в оксидном слое закупориваются кислородом, ко-

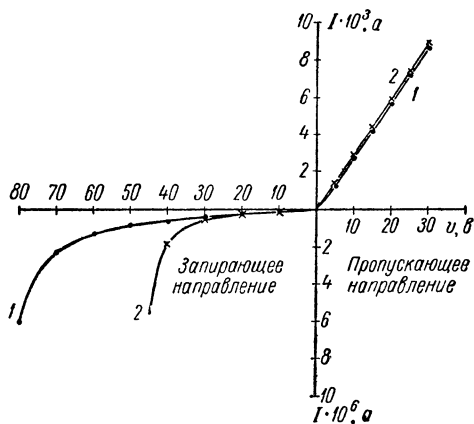


Рис. 3-5. Вольтамперные характеристики систем: $Ta-Ta_2O_5-H_2SO_4$ (1) и $Ta-Ta_2O_5-MnO_2$ (2)

торый прерывает ток. Если пора представляет собой трещину или щель в оксидном слое, то кислород, достигая дна щели, окисляет металл, восстанавливая изоляцию.

В системах, в которых электролит заменен окисью марганца, происходят аналогичные процессы, однако источником кислорода служит не электролит, а двуокись марганца.

Согласно Тэйлору и Хэрингу, в очень сильных электрических полях, действующих в порах на границе тантала и двуокиси марганца, последняя частично восстанавливается, создавая тонкую пленку кислорода, способную вступать в реакцию с танталом.

Развивая идеи Хэринга [Л. 8], изложенные в настоящей главе, авторы дают качественную картину механизма выпрямления в системе с электронным полупроводником.

Согласно их представлениям, избыток ионов тантала в оксидном слое сообщает ему электронную электропроводность. Двуокись марганца, также электронный полупроводник, играет двойную роль: во-первых, как указано выше, является источником кислорода, который восстанавливает диэлектрик в порах и по местам дефектов в оксидном слое, и, во-вторых, создает на поверхности оксидного слоя тонкую пленку из адсорбированных отрицательных ионов кислорода, определяющих дырочную проводимость в этом слое. Таким образом, на

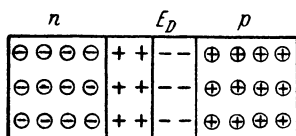


Рис. 3-6. Схема $p-n$ -перехода

границе между Ta_2O_5 и MnO_2 возникает $p-n$ -переход, управляющий током.

Легко убедиться, что при предположенном распределении слоев с электронной и дырочной электропроводностью, мы получаем запираание тока при положительном металле и отрицательном электролите и пропускание тока при обратной полярности.

В самом деле, вблизи границы раздела слоев с электронной и дырочной электропроводностью возникает запиорный слой, схематически изображенный на рис. 3-6.

Этот запиорный слой, являющийся следствием диффузии дырок в электронный полупроводник и электронов в дырочный полупроводник, образует потенциальный барьер, препятствующий переходу через контакт основных носителей заряда. Диффузионная электродвижущая сила E_D направлена в запиорном слое от электронного полупроводника к дырочному.

При наложении на систему внешнего напряжения таким образом, что положительный полюс источника присоединен к n -полупроводнику, а отрицательный к p -полупроводнику (рис. 3-7, а), внешнее поле в запиорном слое совпадает по направлению с внутренним полем. При этом потенциальный барьер на границе двух полупроводников возрастет и взаимный переход носителей еще больше затруднится. Помимо этого, внешнее поле вызывает смещение зарядов (электронов и дырок) в полупроводниках в противоположные стороны, расши-

ря запорный слой и увеличивая его сопротивление. Такое включение определяет запирающее направление системы.

При обратном включении, когда отрицательный полюс внешнего источника присоединен к электронному полупроводнику, а положительный полюс — к дырочному (рис. 3-7, б), внешнее поле в запорном слое направлено навстречу внутреннему, вследствие чего оно уменьшает потенциальный барьер и вызывает смещение зарядов в полупроводниках навстречу друг другу к месту контакта.

При таком включении запирающий слой заполняется подвижными носителями зарядов и сопротивление его резко падает.

Такое включение определяет пропускающее направление системы. Рассмотренные в § 2-6 явления асимметрии электропроводности

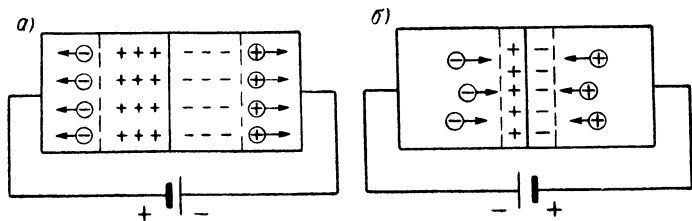


Рис. 3-7. Расположение зарядов в p - n -переходе при наложении поля: а — в запирающем направлении; б — в пропускающем направлении

оксидных слоев со вторым металлическим электродом дают дополнительные сведения о возможном механизме выпрямления и униполярной электропроводности. Прежде всего необходимо отметить, что наблюдаемые в таких системах направления запираения и пропуска тока согласуются с предположением об образовании в оксидном слое p - i - n -перехода, в котором на границе металла возникает слой с электронной электропроводностью, а на внешней границе — с дырочной электропроводностью.

Незначительность этого эффекта асимметрии при низких температурах и относительно малых значениях напряженности поля объясняет, почему некоторые исследователи не обнаружили униполярной электропроводности оксидных слоев между металлическими электродами (Барнхэм [Л. 34], Смит [Л. 46] и др.).

Наблюдаемое увеличение сопротивления со временем в запирающем направлении и убывание в пропускающем направлении (рис. 2-10), согласно исследованиям А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, характерно для запорных слоев на границе двух полупроводников с разной электропроводностью и объясняется передвижением ионов, образующих объемный заряд запорного слоя.

В работе Горской, Беловой и Закгейма [Л. 37] была исследована зависимость емкости от величины и знака поляризующего напряжения. На рис. 3-8 представлены кривые, полученные на образцах со слоями Al_2O_3 , Ta_2O_5 и ZrO_2 . Для Al_2O_3 и Ta_2O_5 наблюдается очень незначительное возрастание емкости с напряжением при полярности, определяю-

шей пропускающее направление; для ZrO_2 возрастание емкости не-
 сколько больше, но также не превосходит 8%.

Такая закономерность может быть объяснена, если оксидный слой
 представляет собой $p-i-n$ -переход. В этом случае емкость в запираю-
 щем направлении определяется полной толщиной оксидного слоя,
 в то время как в пропускающем направлении она определяется только
 толщиной i -слоя, сохраняющего высокое сопротивление изоляции.
 Незначительное увеличение емкости в пропускающем направлении сви-
 детельствует об относительно малой толщине p - и n -слоев по сравне-
 нию с i -слоем. Таким образом, емкость системы определяется главным

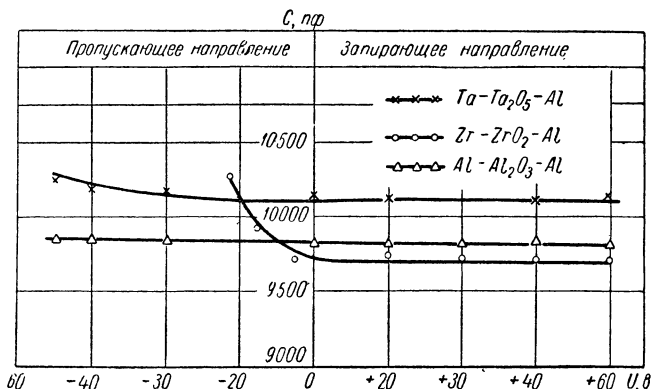


Рис. 3-8. Зависимость емкости от напряжения, приложен-
 ного в запирающем и пропускающем направлениях для Al_2O_3 ,
 Ta_2O_5 и ZrO_2

образом постоянной толщиной i -слоя с правильным стехиометриче-
 ским составом.

На образование именно в оксидных слоях на вентильных метал-
 лах $p-i-n$ -перехода указывает также и установленное в упоминае-
 мой работе [Л. 37] наличие униполярной электропроводности в совер-
 шенно симметричных системах, в которых оба электрода изготовлены
 из одинакового металла ($Al-Al_2O_3-Al$, $Ta-Ta_2O_5-Ta$).

Анализируя данные об униполярной электропроводности в электро-
 литической ячейке с алюминиевым анодом, опубликованные в послед-
 ние годы, Б. М. Тареев и М. М. Лернер [Л. 49] также высказывают
 предположение об образовании в оксидном слое $p-n$ -перехода при
 положительном включении оксидированного алюминия в электроли-
 тической ячейке. Запорный слой разрушается при снятии напряжения,
 при извлечении оксидированного алюминия из электролита и при ка-
 тодном включении оксидированного алюминия в электролитической
 ячейке. Авторы указывают, что в последнем случае большой ток обу-
 славливается дефектами в оксидном слое.

Рассматривая всю совокупность явлений, установленных при ис-
 следованиях выпрямляющего действия и униполярной электропро-

водности как в электролитических ячейках, так и в системах со вторым полупроводниковым и металлическим электродом, следует отметить существенную количественную разницу между электролитическими ячейками и системами с полупроводниковым электродом, с одной стороны, и системами с двумя металлическими электродами, с другой стороны.

Если в электролитических ячейках с электролитами, определяющими запирающее при положительном вентильном металле, и в системах с полупроводниковым электродом коэффициент выпрямления (отношение токов в пропускающем и запирающем направлениях при одинаковом значении приложенной разности потенциалов) имеет значение 5000—10 000 и больше, то в системах с металлическими электродами эта величина составляет только 10—100.

При существенно различном коэффициенте выпрямления величина сопротивления в запирающем направлении во всех трех случаях весьма высока и приблизительно одинакова.

Это позволяет заключить, что в запирающем направлении как в электролитических ячейках с электролитами, определяющими запирающее при положительном включении вентильного металла, так и в системах с полупроводниковым и металлическим вторым электродом сопротивление оксидных слоев определяется одинаковым механизмом, по-видимому, высоким удельным сопротивлением средней части оксидного слоя, имеющей правильный стехиометрический состав.

Значительная разница в сопротивлении в пропускающем направлении между системами с электролитом и окисным полупроводником, с одной стороны, и системами со вторым металлическим электродом, с другой стороны, свидетельствует о различии в механизме электропроводности в этих случаях.

В электролитических ячейках и системах с полупроводниковым электродом низкое сопротивление в пропускающем направлении вряд ли может быть объяснено наличием $p-i-n$ -перехода в оксидном слое. Выпрямляющее действие в оксидных слоях наблюдается в таких малых толщинах (от сотых долей микрона), при которых не может образоваться эффективный $p-i-n$ -переход, определяющий столь высокие коэффициенты выпрямления, какие наблюдаются в этих системах. Предположение о $p-i-n$ -переходе не объясняет и инверсии знака электропроводности в ячейках с алюминиевым анодом в некоторых электролитах.

То обстоятельство, что в электролитических ячейках и в системах с полупроводниковым электродом сопротивление в пропускающем направлении значительно ниже, чем в системах с двумя металлическими электродами, свидетельствует об определяющем влиянии пор и дефектов в первых двух системах.

В электролитических ячейках низкое сопротивление в пропускающем направлении определяется электроосмотическим заполнением пор электролитом; в системах с полупроводниковыми электродами — прекращением перекрытия пор и дефектов кислородом.

Наблюдаемая в системах с металлическими электродами, в которых влияние пор и проводящих включений исключено оплавлени-

нием тонкой обкладки вокруг дефектных мест, небольшая асимметрия электропроводности, по-видимому, обусловлена образованием при формовке нарушений стехиометрического состава на границах оксидного слоя. Однако в этом случае сопротивление и в «пропускающем» направлении остается достаточно высоким.

В электролитических ячейках с алюминиевым электродом, заполненных электролитами, вызывающими инверсию знака электропроводности, сопротивление в запирающем направлении (при отрицательном вентильном металле) должно соответствовать сопротивлению оксидного слоя между металлическими электродами в пропускающем направлении (электролит при таком включении вытеснен из пор электроосмотическими силами), т. е. должно быть значительно ниже, чем в ячейках с нормальными электролитами в запирающем направлении. Этот вывод, как видно из данных, приведенных в § 3-1 и 3-2, подтверждается на опыте. В электролитах, определяющих инверсию знака электропроводности, не достигается столь совершенное выпрямление и столь высокое сопротивление в запирающем направлении, какое имеет место в нормальных электролитах. В пропускающем направлении в таких ячейках (при положительном вентильном металле) ток определяется сопротивлением пор, заполненных электролитом.

Таким образом, выпрямляющее действие в электролитических ячейках и в системах вентильный металл—окись металла—окисный полупроводник количественно и качественно отличается от асимметрии электропроводности систем оксидированный вентильный металл—металл.

ОСНОВЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 4-1. Технические применения тонких оксидных слоев на вентильных металлах

Специфические электрические свойства тонких оксидных слоев на вентильных металлах были использованы в технике для производства выпрямителей переменного тока и малогабаритных электрических конденсаторов постоянной емкости, получивших название электролитических конденсаторов.

С развитием производства твердых выпрямителей (меднозакисных и селеновых) электролитические выпрямители утратили свое значение.

Электролитические конденсаторы, благодаря чрезвычайно большим значениям удельной емкости, завоевали прочное место в различных отраслях радиоэлектроники и электротехники и находят в настоящее время все возрастающее применение.

Рассмотрение процессов, протекающих в электролитической ячейке с анодом из вентильного металла и подходящим электролитом при прохождении через нее тока, показало, что на аноде откладывается тонкий слой окиси металла, отличающийся диэлектрическими свойствами. После более или менее длительного пропускания тока через такую ячейку толщина оксидного слоя на аноде достигает постоянного значения, а сопротивление ячейки становится весьма большим.

Таким образом, электролитическая ячейка с заформованным анодом представляет собой электрический конденсатор, в котором одной обкладкой служит анод, другой — электролит, а диэлектриком — слой окиси металла, разделяющий анод и электролит.

Такая ячейка может быть использована в качестве конденсатора при напряжениях, не превосходящих то значение, при котором был заформован анод; поскольку оксидный слой на вентильном металле отличается униполярной электропроводностью, конденсатор этого типа может применяться только в таких условиях, когда потенциал вентильного металла положителен по отношению к потенциалу электролита.

Изготовление электролитической ячейки и использование ее в качестве конденсатора большой емкости было описано в 1902 г. В. Ф. Миткевичем.

Конденсатор Миткевича представлял собой сосуд, заполненный 7—8% водным раствором двууглекислой соды с плоским алюминиевым анодом и двумя железными катодами. Емкость конденсатора составляла 10 мкф; конденсатор был использован при исследовании вольтовой дуги.

В течение многих последующих лет электролитические конденсаторы в виде простых электролитических ячеек находили применение только в практике лабораторных исследований.

Серьезные работы по конструктивному усовершенствованию и технологической отработке электролитических конденсаторов начались с развитием радиотехнической промышленности.

В первых типах электролитических конденсаторов в качестве анодного материала использовался алюминий, который в течение многих лет был единственным представителем группы вентильных металлов, нашедшим широкое применение в промышленном производстве электролитических конденсаторов. Однако в конце тридцатых годов были выяснены значительные преимущества тантала и начаты разработки промышленных типов танталовых электролитических конденсаторов. Их производство начато в пятидесятых годах, после разработки методов получения танталовых порошков и тонкой танталовой фольги высокой чистоты.

В последнее время, наряду с собственно электролитическими танталовыми конденсаторами, были разработаны и освоены в производстве новые танталовые малогабаритные конденсаторы, в которых функции электролита выполняет твердый электронный полупроводник — MnO_2 . Эти конденсаторы получили название оксидно-полупроводниковых. К группе электролитических конденсаторов они могут быть отнесены только по происхождению диэлектрика, формируемого на танталовом аноде в электролите.

В настоящее время ведутся разработки конденсаторов, в которых тонкий оксидный слой на вентильном металле будет использован непосредственно между двумя металлическими обкладками.

По конструктивным особенностям и способу изготовления современные электролитические конденсаторы могут быть разделены на три группы:

- а) алюминиевые и танталовые электролитические конденсаторы с жидким электролитом;
- б) сухие алюминиевые и танталовые электролитические конденсаторы;
- в) оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы.

§ 4-2. Электролитические конденсаторы с жидким электролитом

Электролитическими конденсаторами с жидким электролитом называются такие, в которых применяются водные растворы или другие жидкие электролиты.

Конструктивно такой конденсатор представляет собой электролитическую ячейку, усовершенствованную и приспособленную для целей включения в электрические схемы.

Конденсатор с жидким электролитом обычно состоит из металлического корпуса — катода, который используется в качестве отрицательного внешнего вывода, из покрытого оксидным слоем анода той или иной формы и из электролитического раствора, заполняющего пространство между стенками корпуса и анодом.

На рис. 4-1 представлено схематическое устройство алюминиевого электролитического конденсатора с жидким электролитом.

В целях уменьшения габаритов конденсатора аноду придают форму, обеспечивающую максимально возможное отношение поверхности к объему. В большинстве случаев уменьшение объема конденсатора достигается не только приданием аноду соответствующей геометрической формы, но и искусственным увеличением его поверхности механической обработкой, а также химическим или электрохимическим травлением. Современные методы обработки анодов позволяют достигать 10—15-кратного увеличения их поверхности.

Алюминиевый электролитический конденсатор с жидким электролитом исторически явился первым конструктивным типом электролитического конденсатора, нашедшим себе техническое применение. В промышленной практике конденсаторы этого типа изготавливались преимущественно емкостью от 5 до 20 $\mu\text{кф}$ на рабочие напряжения от 200 до 500 в.

Вследствие невозможности создать в таком конденсаторе достаточно тонкую прослойку электролита между поверхностью анода и катода, электролит занимает значительную часть объема конденсатора, что приводит к относительно плохому использованию объема корпуса и увеличивает габариты конденсатора. Наличие между анодом и катодом толстой прослойки электролита создает в таком конденсаторе значительное последовательное сопротивление, возрастающее при понижении температуры. Вследствие этого для алюминиевого конденсатора с жидким электролитом характерна резкая температурная и частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь.

Указанные недостатки определяли применение таких конденсаторов в устройствах, работающих при температурах от 0 до $+50$ — $+60^\circ\text{C}$ при низких частотах пульсирующего тока.

В настоящее время алюминиевые конденсаторы с жидким электролитом заменены сухими алюминиевыми конденсаторами, лишенными указанных недостатков, и производство первых практически прекращено.

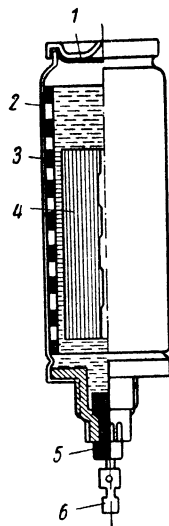


Рис. 4-1. Схематическое устройство алюминиевого электролитического конденсатора с жидким электролитом

1 — крышка; 2 — корпус; 3 — перфорированная изоляционная прокладка; 4 — анод; 5 — изолятор; 6 — вывод анода

Другим типом электролитических конденсаторов с жидким электролитом является танталовый объемно-пористый конденсатор. Анод такого конденсатора представляет собой объемно-пористое тело, состоящее из спеченных зерен тантала. Такие аноды при соответствующем выборе размеров зерен и режима спекания обеспечивают очень высокие значения поверхности на единицу объема и веса, вследствие чего танталовые объемно-пористые электролитические конденсаторы являются в настоящее время электролитическими конденсаторами с наибольшей удельной емкостью.

Схематическое устройство танталового объемно-пористого электролитического конденсатора представлено на рис. 4-2.

Конденсатор состоит из серебряного корпуса, который служит внешним отрицательным выводом (иногда для повышения механической прочности серебряный корпус помещается во второй — стальной), из оксидированного объемно-пористого анода, укрепленного на танталовой крышке, и из электролитического раствора, заполняющего поры анода и пространство между анодом и стенками корпуса.

Танталовые объемно-пористые электролитические конденсаторы изготовляются емкостью от 2 до 1000 мкф на рабочие напряжения от 3 до 125 в.

Хотя конструкции танталового и алюминиевого конденсатора с жидким электролитом сходны, указанные выше недостатки алюминиевых конденсаторов не проявляются в танталовых конденсаторах благодаря специфическим свойствам тантала и оксидной пленки на тантале.

Как было установлено в первой части книги, тантал легко формируется во многих электролитах, оксидный слой на тантале не растворяется даже в сильных кислотах при высоких температурах. Это обстоятельство позволяет использовать в качестве рабочих электролитов в объемно-пористых танталовых конденсаторах сильно диссоциированные водные растворы солей и кислот, имеющие весьма высокую проводимость в широком интервале температур. Применение таких электролитов обеспечивает низкое значение последовательного сопротивления в конденсаторе и удовлетворительные температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь.

Объемно-пористые танталовые электролитические конденсаторы могут работать в интервале от -60 до $+155 \div 200^\circ \text{C}$.

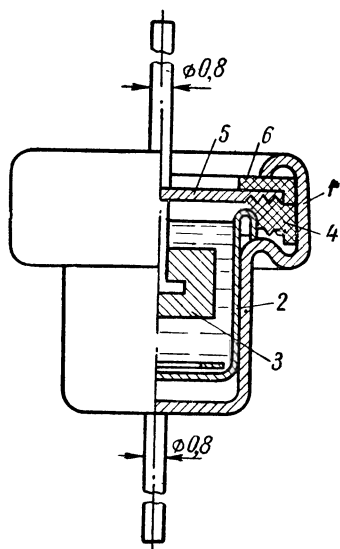


Рис. 4-2. Схематическое устройство танталового объемно-пористого электролитического конденсатора с жидким электролитом

1 — стальной корпус; 2 — серебряный корпус; 3 — объемно-пористый анод; 4 — уплотняющая изоляционная прокладка; 5 — танталовая крышка; 6 — изоляционная шайба

§ 4-3. Сухие электролитические конденсаторы

Недостатки алюминиевых электролитических конденсаторов с жидким электролитом обусловлены значительной толщиной слоя электролита между анодом и катодом конденсатора. В сухом электролитическом конденсаторе эти недостатки устранены путем замены слоя жидкого электролита тонкой бумажной или тканевой прокладкой, пропитанной вязким электролитическим составом. Соответственно этому секция сухого электролитического конденсатора состоит из анода в виде тонкой ленты из чистой алюминиевой или танталовой фольги, покрытой оксидным слоем, двух бумажных или тканевых прокладок, пропитанных вязким рабочим электролитом, проложенных по обе стороны анодной ленты, и катода, представляющего собою также тонкую ленту из подходящего металла и осуществляющего подвод тока к электролитической обкладке конденсатора. Анод конденсатора может быть изготовлен из гладкой фольги или из фольги с искусственно увеличенной поверхностью. Сложенные вместе анод, пропитанные электролитом прокладки и катод сворачиваются в цилиндрическую секцию. Устройство секции сухого электролитического конденсатора показано на рис. 4-3.

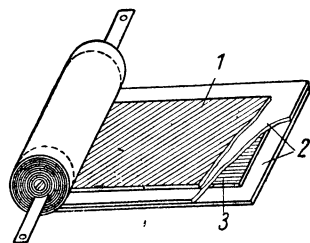


Рис. 4-3. Секция сухого электролитического конденсатора
1 — анод; 2 — прокладка; 3 — катод

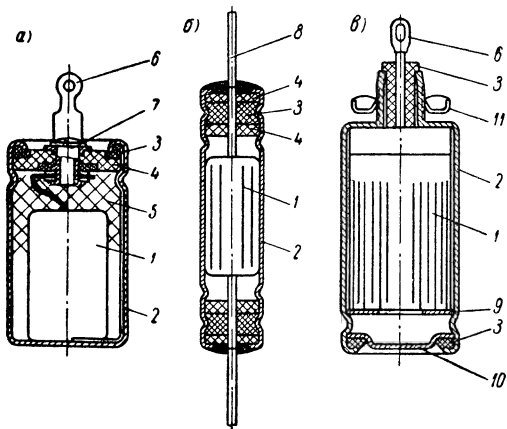


Рис. 4-4. Схематическое устройство сухих электролитических конденсаторов

1 — секция; 2 — корпус; 3 — резиновое уплотнение; 4 — панели из пластмассы; 5 — заливка; 6 — контактный лепесток; 7 — контактная заклепка; 8 — проволоочный вывод; 9 — алюминиевая шайба; 10 — дно корпуса; 11 — гайка

наиболее широко распространенных сухих электролитических конденсаторов в цилиндрических металлических корпусах.

В сухом электролитическом конденсаторе прямой контакт между анодом и катодом невозможен из-за наличия прокладки между ними,

Для защиты от загрязнений и атмосферных влияний, а также от испарения летучих фракций рабочего электролита секции сухих электролитических конденсаторов помещаются в бумажные, пластмассовые или металлические корпуса, в которых уплотняются заливочными массами или завальцовкой крышек с резиновыми прокладками.

На рис. 4-4 изображены типичные разновидности

а потому толщина прокладки может быть выбрана малой. В зависимости от величины рабочего напряжения конденсаторов толщина прокладки имеет значения от 0,025 до 0,25 мм.

Малая толщина прокладки, пропитанной рабочим электролитом, определяет малые габариты сухих электролитических конденсаторов. Соответствующим выбором состава рабочего электролита, применяемого для пропитки прокладки, можно добиться относительно небольшой величины последовательного сопротивления конденсатора в широком интервале рабочих температур, что определяет значительно лучшие температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов по сравнению с конденсаторами с жидким электролитом.

В сухих танталовых электролитических конденсаторах вследствие химической стабильности тантала и его окисла возможно применение сильно диссоциированных электролитов с высокой электропроводностью, что позволяет существенно улучшить температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь этих конденсаторов.

Сухие ~~алюминиевые~~ электролитические конденсаторы обычно изготовляют емкостью от 1 до 5000 мкф в единице на рабочие напряжения от 3 до 600 в. Конденсаторы этой группы могут нормально работать в интервале температур от -25 до $+70$ – $+85^{\circ}\text{C}$. Специальным подбором состава рабочих электролитов можно расширить интервал рабочих температур в сторону низких температур до -40 и до -60°C .

Сухие танталовые электролитические конденсаторы обычно изготовляют емкостью от 0,5 до 500 мкф в единице на рабочие напряжения от 3 до 150 в. Сухие танталовые электролитические конденсаторы могут нормально работать в интервале температур от -60 до $+85$ – 100°C .

Обычный сухой электролитический конденсатор, так же как и конденсатор с жидким электролитом, полярен, т. е. требует правильного включения в электрическую цепь, причем заформованная (анодная) пластина должна обязательно присоединяться к положительному полюсу источника электроэнергии.

Для схем, в которых полярность на выводах конденсатора изменяется, может быть использован специальный сухой конденсатор, изготовленный из двух одинаково заформованных пластин, разделенных тканевой или бумажной прокладкой, пропитанной электролитом.

Конденсаторы с такими обкладками не требуют соблюдения полярности при включении в электрическую цепь; соответственно этому они получили название **н е п о л я р н ы х** электролитических конденсаторов.

Оксидный слой на вентильном металле имеет униполярную проводимость; поэтому при любом включении такого конденсатора на напряжение постоянного тока полное падение напряжения приходится на оксидный слой той пластинки, которая соединена с положительным полюсом источника. При включении же такого конденсатора в цепь напряжения переменного тока диэлектриком в каждый момент служит оксидный слой той обкладки, которая заряжена положительно отно-

сительно электролита. Заряды, связанные на обкладках конденсатора, располагаются по обеим сторонам оксидного слоя, причем со стороны электролита расположен отрицательный заряд. На рис. 4-5, а представлено распределение зарядов в тот момент, когда напряжение проходит через максимум. По мере уменьшения разности потенциалов на обкладках, освобождающийся отрицательный заряд диффундирует в электролит и перемещается ко второй обкладке, однако пройти сквозь оксидный слой во внешнюю цепь он не может, так как оксидный слой непроницаем для отрицательных зарядов, идущих из электролита в металл.

К моменту, когда напряжение станет равным нулю, отрицательный заряд в электролите остается неизменным по величине и распре-

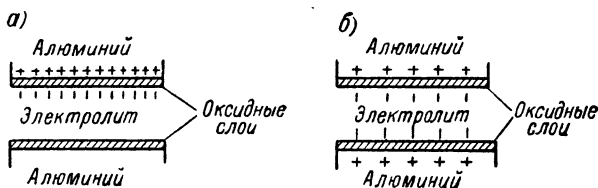


Рис. 4-5. Распределение зарядов в неполярном электролитическом конденсаторе: а — в момент, когда напряжение проходит через максимум, б — в момент, когда напряжение равно нулю

ляется на границах обоих оксидных слоев, как это изображено на рис. 4-5, б.

Таким образом, во внешнюю цепь может уходить только половина всего того заряда, который был связан на границах оксидного слоя, когда напряжение на конденсаторе имело максимальное значение. Это обстоятельство приводит к тому, что емкость неполярного электролитического конденсатора в два раза меньше, чем емкость полярного конденсатора, имеющего такую же поверхность анода, какую имеет каждая обкладка неполярного конденсатора.

Емкость неполярного конденсатора равна емкости двух последовательно соединенных оксидных слоев. Однако от обычной схемы последовательного соединения такой конденсатор отличается тем, что каждый оксидный слой при соответствующем включении испытывает действие полного напряжения.

Электролитические конденсаторы, устроенные по принципу неполярных, могут быть использованы для периодических непродолжительных включений в цепь переменного тока.

Такие конденсаторы с алюминиевыми электродами нашли также применение в качестве пусковых конденсаторов для однофазных асинхронных двигателей малой мощности. При пуске однофазного асинхронного двигателя электролитический конденсатор включается в цепь напряжения переменного тока промышленной частоты только на короткий промежуток времени для создания начального вращающего момента и затем автоматически отключается до нового пуска двигателя.

Пусковой период измеряется несколькими секундами, в течение которых двигатель достигает нормальной скорости вращения. Конденсаторы этого типа изготавливаются на рабочие напряжения до 300 в (частоты 50 гц) емкостью до 200 мкф в единице.

§ 4-4. Оксидно-полупроводниковые конденсаторы

В качестве диэлектрика в оксидно-полупроводниковом конденсаторе использован тонкий слой окиси тантала, формованный в электролите на металле.

В отличие от обычных электролитических конденсаторов оксидно-полупроводниковые конденсаторы не содержат электролита. Роль катодной обкладки в этих конденсаторах играет слой электронного полупроводника — MnO_2 , нанесенного на оксидный слой.

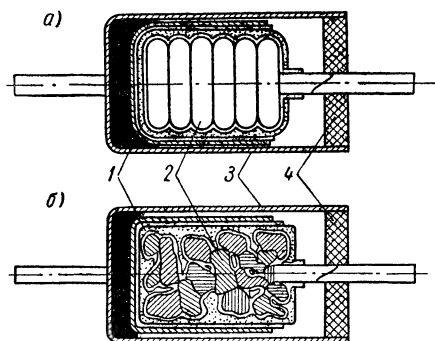


Рис. 4-6. Схематическое устройство оксидно-полупроводниковых конденсаторов: а — с проволочным анодом, б — с объемно-пористым анодом
1 — слой MnO_2 ; 2 — анод; 3 — корпус; 4 — изолятор

В промышленном производстве выпускаются две разновидности оксидно-полупроводниковых конденсаторов: с проволочными анодами и с объемно-пористыми анодами. На рис. 4-6 представлено схематическое устройство оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Проволочный анод (рис. 4-6, а) изготовлен из танталовой проволоки, навитой спиралью. После формовки анод покрывается слоем двуокиси марганца, поверх которого наносятся контактные слои углерода и металла.

Объемно-пористый анод (рис. 4-6, б) изготавливается спеканием таблетки из порошка в вакууме совершенно так же, как и анод конденсаторов с жидким электролитом. После формовки каждое зерно анода покрывается слоем двуокиси марганца, затем так же наносятся контактные слои углерода и металла.

Аноды помещаются в герметизированные металлические корпуса, являющиеся одновременно и отрицательным выводом конденсаторов.

Благодаря малой толщине и низкому удельному сопротивлению двуокиси марганца, последовательное сопротивление оксидно-полупроводниковых конденсаторов мало, что определяет необычайно малую температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь этих конденсаторов, по сравнению с другими электролитическими конденсаторами.

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы обычно изготавливаются на рабочие напряжения от 3 до 35 в емкостью от 0,033 до 1 мкф для конденсаторов с проволочными анодами и от 1 до 300 мкф для конденсаторов с объемно-пористыми анодами.

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы могут нормально работать в интервале температур от -80 до $+85^{\circ}\text{C}$.

Весьма малые габариты и хорошие характеристики в широком интервале температур делают оксидно-полупроводниковые конденсаторы наиболее перспективными для применения в схемах с полупроводниковыми приборами и в микромодульной аппаратуре.

§ 4-5. Габариты электролитических конденсаторов

Приближенная оценка факторов, определяющих габариты сухих электролитических конденсаторов, может быть произведена на примере простейшего плоского конденсатора. Емкость такого конденсатора определяется соотношением:

$$C = 0,0884 \cdot \frac{\epsilon s}{d} \cdot \} \quad (4-1)$$

В этой формуле

C — емкость в нф ;

s — площадь обкладки конденсатора в см^2 ;

ϵ — диэлектрическая проницаемость диэлектрика и

d — толщина диэлектрика в см .

Как следует из формулы (4-1), для получения заданной емкости площадь обкладок конденсатора должна иметь величину:

$$s = \frac{Cd}{0,0884\epsilon}.$$

Для того чтобы вычислить объем конденсатора заданной емкости C , следует умножить площадь обкладок на сумму толщин диэлектрика и обкладок (при таком вычислении мы пренебрегаем величиной площади закраин, на которые диэлектрик выступает за пределы обкладки, по сравнению с площадью диэлектрика, находящейся под обкладками).

Объем конденсатора выразится формулой:

$$V = \frac{Cd}{0,0884\epsilon} (d + \delta), \quad (4-2)$$

где

V — объем конденсатора в см^3 и

δ — суммарная толщина обкладок в см .

Если учесть, что в плоском конденсаторе между величиной рабочего напряжения и величиной рабочей напряженности поля в диэлектрике действует соотношение:

$$U_{\text{раб}} = E_{\text{раб}} d,$$

где $E_{\text{раб}}$ — значение рабочей напряженности поля в диэлектрике в в/см , то формуле (4-2) можно придать вид:

$$V = \frac{CU_{\text{раб}}}{0,0884\epsilon E_{\text{раб}}} \left(\frac{U_{\text{раб}}}{E_{\text{раб}}} + \delta \right). \quad (4-3)$$

Делением правой и левой частей на величину емкости C и введением численного коэффициента формуле (4-3) можно придать вид, позволяющий оценить объем единицы емкости конденсатора, который мы будем в дальнейшем называть удельным объемом:

$$v_{уд} = 1,13 \cdot 10^7 \frac{U_{раб}}{\varepsilon E_{раб}} \left(\frac{U_{раб}}{E_{раб}} + \delta \right). \quad (4-4)$$

В этой формуле удельный объем $v_{уд}$ выражен в $см^3/мкф$, $U_{раб}$ — в в, $E_{раб}$ — в в/см и δ — в см.

Формула (4-4) показывает, что удельный объем конденсатора при заданном рабочем напряжении определяется напряженностью электрического поля в диэлектрике конденсатора, диэлектрической проницаемостью и толщиной обкладок.

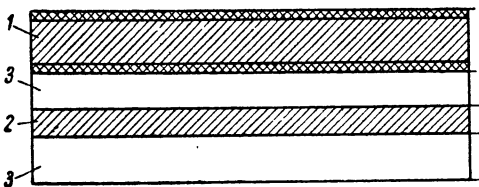


Рис. 4-7. Схема пакета секции сухого электролитического конденсатора

1 — анод; 2 — катод; 3 — прокладка

Как было показано в первой главе, в оксидном слое на вентильных металлах в электролитических ячейках могут в течение длительного времени действовать электрические поля напряженностью до 5000 кв/см без того, чтобы возникла пробой оксидного слоя или сколько-нибудь существенно изменялись его толщина и электрические свойства. Такие значения напряженности поля в десятки раз превосходят допускаемые рабочие напряженности поля в изоляции конденсаторов всех других типов, что и определяет в первую очередь малые габариты электролитических конденсаторов.

В отличие от конденсаторов других типов, в электролитических конденсаторах толщина диэлектрика во всем интервале рабочих напряжений чрезвычайно мала по сравнению с суммарной толщиной обкладок. Это обстоятельство позволяет пренебречь в скобках формулы (4-4) величиной $\frac{U_{раб}}{E_{раб}}$, представляющей толщину оксидного слоя, по сравнению с величиной δ . Тогда для удельного объема сухого электролитического конденсатора мы получим выражение:

$$v_{уд} = 1,13 \cdot 10^7 \frac{U_{раб}}{\varepsilon E_{раб}} \delta. \quad (4-5)$$

Поскольку анодная пластина покрыта оксидным слоем с обеих сторон и пакет, из которого сворачивается секция сухого электролитического конденсатора, содержит одну катодную пластину (см. схему пакета электролитического конденсатора на рис. 4-7), δ в уравнении (4-5) следует вычислять по формуле:

$$\delta = \frac{d_a + d_k}{2} + d_n. \quad (4-6)$$

где

d_a — толщина анодной пластины;

d_k — толщина катодной пластины;

d_n — толщина прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

Если учесть, что диэлектрическая проницаемость оксидных слоев на алюминии $\epsilon_{Al} = 10$ и на тантале $\epsilon_{Ta} = 27$, а рабочая напряженность поля в алюминиевых и танталовых электролитических конденсаторах приблизительно одинакова и равна $E_{раб} = 5000$ кв/см, то приближенная формула для вычисления удельного объема сухих электролитических конденсаторов примет вид:

для алюминиевого конденсатора

$$v_{уд}^{Al} = 0,23 U_{раб} \delta; \quad (4-7)$$

для танталового конденсатора

$$v_{уд}^{Ta} = 0,08 U_{раб} \delta, \quad (4-8)$$

где $U_{раб}$ — в вольтах и δ — в см.

Формулы (4-7) и (4-8) выведены для конденсаторов с анодами из гладкой фольги. Применение анодов с искусственно увеличенной поверхностью позволяет дополнительно уменьшить габариты электролитических конденсаторов. Для таких конденсаторов формулы (4-7) и (4-8) примут вид:

$$v_{уд}^{Al} = 0,23 \cdot \frac{U_{раб} \delta}{n}; \quad (4-9)$$

$$v_{уд}^{Ta} = 0,08 \cdot \frac{U_{раб} \delta}{n}, \quad (4-10)$$

где n — коэффициент увеличения поверхности анода.

Формулы (4-7), (4-8), (4-9) и (4-10) показывают, что удельный объем электролитических конденсаторов возрастает с увеличением рабочего напряжения. Часто габариты радиотехнических конденсаторов характеризуют удельным зарядом, который определяется как заряд, запасаемый в единице объем конденсатора, при наложении рабочего напряжения:

$$q_{уд} = \frac{CU_{раб}}{V} = \frac{1}{v_{уд}} U_{раб}.$$

Для удельного заряда из формул (4-9) и (4-10) можно получить выражения:

$$q_{уд}^{Al} = 4,35 \frac{n}{\delta} [\text{мкк/см}^3]; \quad (4-11)$$

$$q_{уд}^{Ta} = 12,5 \frac{n}{\delta} [\text{мкк/см}^3]. \quad (4-12)$$

Величина удельного заряда не зависит явно от величины рабочего напряжения ($q_{уд}$ зависит от рабочего напряжения вследствие некоторого изменения δ с увеличением рабочего напряжения), что позво-

ляет применять эту величину для сравнения конденсаторов различных типов и различных рабочих напряжений.

Вычисления по формулам (4-7), (4-8), (4-9), (4-10), (4-11) и (4-12) дают только теоретические значения величин для секций конденсаторов, так как эти формулы не учитывают закраин, объема, занимаемого изоляцией секций от корпуса, буферного пространства в корпусе, толщины стенок корпуса и т. п.

Реальный удельный объем конденсаторов, вычисленный делением объема корпуса конденсатора на его емкость, всегда больше, а реальный удельный заряд, вычисленный делением запасенного заряда на объем корпуса, всегда меньше, чем величины, определенные по формулам. Однако формулы для вычисления теоретических удельных характеристик имеют существенное значение, так как позволяют сравнить между собой габариты конденсаторов с различными диэлектриками и вычислить предельные объемы и заряды, к которым следует стремиться при конструировании конденсаторов.

Для сравнительной оценки теоретических габаритов конденсаторов в табл. 4-1 сопоставлены удельные объемы секций конденсаторов

Таблица 4-1

Удельные объемы конденсаторов разных типов

Типы конденсатора	Рабочая напряженность поля, кВ/см	Диэлектрическая проницаемость диэлектрика	Суммарная толщина обкладок, мк	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{мкф}$
Бумажный с фольговыми обкладками, пропитанный неполярным диэлектриком . . .	160	4	5	4,2
Металлобумажный	200	4	0,1	1,82
Металлопленочный	265	3	0,1	1,37
Сегнетокерамический	10	7500	5	0,35
Алюминиевый электролитический с гладким анодом (сухой)	5000	10	90	0,30
Танталовый электролитический с гладким анодом (сухой)	5000	27	70	0,1

различных типов на рабочие напряжения 150—160 в, вычисленные по формуле (4-4), с удельными объемами электролитических конденсаторов на то же рабочее напряжение, вычисленными по формулам (4-7) и (4-8).

Как видно из данных этой таблицы, использование в качестве диэлектрика в конденсаторах оксидного слоя на алюминии и тантале приводит к весьма значительному уменьшению габаритов по сравнению с конденсаторами других типов.

Данные табл. 4-1 для электролитических конденсаторов относятся к конденсаторам с гладкими анодами. Применение анодов с искусственно увеличенной поверхностью позволяет дополнительно умень-

шить удельный объем алюминиевых конденсаторов в 5—10 раз и танталовых в 2—3 раза.

Приведенные в табл. 4-1 значения удельных объемов относятся к конденсаторам на рабочие напряжения 150—160 в. При более низких рабочих напряжениях соотношение удельных объемов становится еще более благоприятным для электролитических конденсаторов по следующим причинам. Для всех изоляционных материалов, применяемых в конденсаторостроении, существует предельная наименьшая толщина, определяемая современным уровнем технологии изготовления материала или особенностями его структуры. Так, например, наименьшая толщина конденсаторной бумаги составляет 4—5 мк, конденсаторная слюда расщепляется на пластины с толщиной не меньше 10—15 мк, керамические конденсаторы могут быть изготовлены с толщиной диэлектрика 100 мк, и т. д.

Соответственно этому при понижении рабочего напряжения конденсатора удельный объем уменьшается только до тех пор, пока возможно уменьшение толщины диэлектрика между обкладками. Когда рабочее напряжение достигает такого значения, при котором используется наименьшая возможная толщина слоя данного диэлектрика, дальнейшее понижение рабочего напряжения не приводит к уменьшению удельного объема конденсатора.

В уравнении (4-4) величина $\frac{U_{\text{раб}}}{E_{\text{раб}}}$, равная толщине диэлектрика, при понижении рабочего напряжения достигает значения $\frac{U_{\text{раб}}}{E_{\text{раб}}} = d_{\text{мин}}$; при дальнейшем понижении рабочего напряжения эта величина остается постоянной, и удельный объем конденсатора больше не уменьшается.

Электролитические конденсаторы в этом отношении отличаются от конденсаторов всех других типов. Толщина оксидного слоя на вентильном металле прямо пропорциональна напряжению формовки в широком интервале напряжений [см. уравнение (2-5)], начиная практически с нескольких вольт; поэтому представляется возможным уменьшать толщину диэлектрика в электролитических конденсаторах вплоть до самых низких рабочих напряжений.

Соответственно этому удельный объем электролитических конденсаторов уменьшается при понижении рабочих напряжений во всем интервале вплоть до самых малых рабочих напряжений, на которые изготавливаются электролитические конденсаторы.

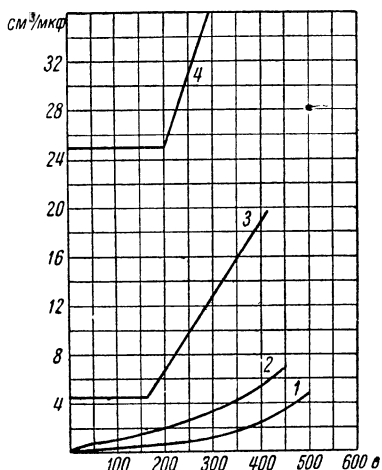


Рис. 4-8. Зависимость удельного объема от рабочего напряжения для электролитических, металлобумажных и бумажных конденсаторов

Сопоставление зависимости удельного объема от величины рабочего напряжения алюминиевых электролитических конденсаторов с травленным анодом (кривая 1) и с гладким анодом (кривая 2) с этой же зависимостью для металlobумажных (кривая 3) и бумажных (кривая 4) конденсаторов представлено на рис. 4-8.

Благодаря тому, что удельный объем электролитических конденсаторов уменьшается при понижении рабочих напряжений вплоть до самых низких напряжений, их габаритные преимущества при рабочих напряжениях ниже 100 в выделяют их в особую группу конденсаторов, с которой не могут конкурировать конденсаторы любого другого типа.

В табл. 4-2 сопоставлены предельные величины удельных зарядов, достигаемые в современных низковольтных малогабаритных конденсаторах различных типов.

Таблица 4-2

Удельные заряды конденсаторов разных типов

Тип конденсатора	Удельный заряд, мкк/см ³
Бумажный с фольговыми обкладками	10—15
Металlobумажный	25—30
Сегнетокерамический	20—25
Алюминиевый электролитический (сухой)	200—250
Танталовый электролитический (сухой)	350—400
Танталовый электролитический с объемно-пористым анодом (с жидким электролитом)	1500—2000
Танталовый оксидно-полупроводниковый с объемно-пористым анодом	1500—2000

§ 4-6. Нормы по основным характеристикам для современных электролитических конденсаторов (зарубежные данные)

Основные электрические и эксплуатационные характеристики сухих алюминиевых электролитических конденсаторов общего назначения установлены в настоящее время в рекомендации Международной Электротехнической Комиссии (МЭК), изложенной в публикации 103 (первое издание 1959 г.).

Согласно этой рекомендации сухие алюминиевые электролитические конденсаторы должны выпускаться на рабочие напряжения постоянного тока по ряду:

3—6—10—12—15—25—50—70—150—250—275—300—350 и 450 в.

В ряд номинальных емкостей должны входить значения:

1—2—5—10—20—50—100—200—500—1000—2000 и 5000 мкф.

Допустимые отклонения величины емкости от номинальной устанавливаются следующими данными:

Номинальное напряжение, в	Допустимые отклонения, %	
	нормальное	специальное
От 0 до 50	от —10 до +250	от —10 до +100
» 51 » 150	» —10 » +100	» —10 » +50
» 151 и выше	» —10 » +50	» —10 » +30

По интервалу рабочих температур рекомендованы пять групп:

от —25 до +85° С	
» —25 » +70° С	
» —10 » +85° С	
» —10 » +70° С	
» —10 » +55° С	

Подчеркнутые группы являются предпочтительными. Конденсаторы с более широкими интервалами рабочих температур (— 25—+ 85° С и — 25—+ 70° С) должны иметь конструктивное оформление, обеспечивающее большую устойчивость к механическим и климатическим воздействиям.

По электрическим характеристикам рекомендуются следующие нормы:

Ток утечки при температуре 20—25° С после 10-минутного пребывания под номинальным напряжением должен быть не более:

$$I = UC \cdot 10^{-4} + 0,3 \text{ (или } 10 \text{ } \mu\text{a)},$$

где

I — ток утечки в μa ;

U — номинальное напряжение в в ;

C — номинальная емкость в $\mu\text{кф}$.

При повышенных температурах ток утечки не должен превышать значений, нормированных для нормальных условий, более чем:

в 5 раз при температуре 85° С,

в 3 раза при температуре 70° С,

в 2 раза при температуре 55° С.

Тангенс угла потерь при частоте 40—120 гц и температуре 20—25° С нормируется в зависимости от номинального напряжения следующим образом:

Номинальное напряжение, в	Тангенс угла потерь, не более
От 0 до 4	0,45
» 5 » 50	0,35
» 51 » 150	0,25
» 151 и выше	0,15

Морозостойкость конденсаторов характеризуется изменением полного сопротивления, измеренного при частотах 40—60 гц и 100—120 гц , при охлаждении конденсаторов.

Отношение величины полного сопротивления при низкой температуре к величине, измеренной при температуре 20—25° С, не должно превышать значений:

Номинальное напряжение, в	40—60 гц		100—120 гц	
	—10° С	—25° С	—10° С	—25° С
3 и 6	7,5	22	20	60
10 и 12	4,8	12	12	30
15	3,2	6,7	8	20
25	2,7	5,2	6	10
50 и 70	2,4	4,0	4,2	8,33
150 и 250	2,0	3,4	2,7	8,0
275, 300 и 350	1,6	3,5	2,1	5,0
450	2,4	4,0	3,0	6,0

Кроме этого, устанавливается, что полное сопротивление конденсаторов в нормальных условиях при частоте 500 кГц не должно превышать 1 ом для конденсаторов емкостью свыше 50 мкф и $\frac{50}{C}$ ом для конденсаторов емкостью менее 50 мкф, где C — емкость конденсатора в мкф.

Все электрические измерения на конденсаторах, хранившихся более 30 дней без подачи на них напряжения, должны производиться после выдерживания конденсаторов под номинальным напряжением в течение не менее 2 ч.

Публикация 103 устанавливает также нормы и методы испытаний конденсаторов механическими и климатическими воздействиями, на срок службы и длительное хранение.

В настоящее время еще не разработаны международные рекомендации по габаритным размерам электролитических конденсаторов и величине допускаемого переменного тока или допускаемой величине составляющей напряжения переменного тока.

В Советском Союзе, согласно ГОСТ, максимальное значение составляющей напряжения переменного тока частоты 50 гц нормируется в зависимости от емкости и номинального напряжения в пределах от 5 до 25% от номинального напряжения.

Для более высоких частот амплитуда пульсации должна убывать обратно пропорционально частоте.

Танталовые электролитические конденсаторы, освоенные в промышленном производстве значительно позднее, не стали еще в настоящее время предметом международной нормализации. Однако, по данным каталогов, фирменных публикаций и технических условий, могут быть установлены основные электрические параметры, характеризующие конденсаторы этой группы.

Таблица 4-3

Основные характеристики танталовых электролитических конденсаторов

Тип конденсатора	Интервал рабочих температур, °C	Интервал рабочих напряжений, в	Интервал емкостей, мкф	Предельные значения постоянной времени, Мом·мкф	Предельные значения tg δ при частоте 60—120 гц, %	Максимальные изменения емкости при крайних температурах, %
Сухие с гладкой фольгой	—55÷+85	3—150	0,5—300	60	15—25	+25÷—45
Сухие с травленной фольгой	—55÷+85	15—150	1—580	250	15—20	+50÷—40
Объемно-пористые с жидким электролитом	—55÷+85	6—125	2—60	350	4—25	+30÷—50
Объемно-пористые с жидким электролитом, теплостойкие . .	—55÷+175	18—630	4—240	60	5—45	+40÷—60
Оксидно-полупроводниковые	—55÷+85	6—35	0,1—68	40	3—6	±10

В табл. 4-3 представлены основные характеристики всех групп танталовых электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов по требованиям американских военных спецификаций [Л. 50].

Характерным отличием танталовых электролитических конденсаторов, в особенности сухих с гладкой фольгой, и оксидно-полупроводниковых, является их работоспособность в широком диапазоне частот пульсирующего напряжения.

Обычно в технических спецификациях на танталовые электролитические конденсаторы указывают возможность использования танталовых электролитических конденсаторов при частоте пульсирующего напряжения до 5—10 кГц.

Следует иметь в виду, что приведенные в спецификациях нормы по основным электрическим параметрам алюминиевых и танталовых электролитических конденсаторов характеризуют нижний уровень требований к ним.

ГЛАВА ПЯТАЯ

СХЕМЫ ЗАМЕЩЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ И ТАНГЕНСА УГЛА ПОТЕРЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 5-1. Расчет схем замещения сухих электролитических конденсаторов

В электролитическом конденсаторе отрицательной обкладкой служит электролитический раствор, разделяющий оксидный слой и катод; поэтому сопротивление слоя электролита подключено последовательно к емкости оксидного слоя.

Соответственно этому электролитический конденсатор может быть упрощенно представлен схемой замещения, изображенной на рис. 5-1. На этом рисунке C_0 — емкость оксидного слоя, r — эквивалентное сопротивление диэлектрических потерь в оксидном слое и r_s — сопротивление прокладки, пропитанной рабочим электролитом.

При измерении емкости и тангенса угла потерь на мостах с последовательным соединением емкости и сопротивления последовательная емкость и тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ для схемы рис. 5-1 выразятся следующим образом:

$$C_r = C_0; \quad (5-1)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 (r + r_s). \quad (5-2)$$

Для полной характеристики электролитического конденсатора введем еще в рассмотрение эффективную емкость $C_{\text{эфф}}$, которую определим уравнением:

$$C_{\text{эфф}} = \frac{1}{\omega |Z|}, \quad (5-3)$$

где $|Z|$ — величина полного сопротивления конденсатора на переменном токе данной частоты.

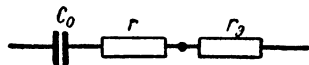


Рис. 5-1. Простейшая схема замещения электролитического конденсатора

Для схемы рис. 5-1 эффективная емкость $C_{эфф}$ может быть выражена а уравнением:

$$C_{эфф} = \frac{C_0}{\sqrt{1 + \omega^2 R^2 C_0^2}} = \frac{C_0}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}. \quad (5-4)$$

Так как согласно уравнению (5-1) $C_r = C_0$, а C_0 представляет емкость слоя окиси алюминия, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости которого равен около $400 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, то последовательная емкость электролитического конденсатора C_r должна очень мало меняться с температурой. Из уравнения (5-1) следует также, что C_r не зависит от частоты.

Уравнение (5-2) показывает, что $\operatorname{tg} \delta$ изменяется линейно с изменением произведения ωR , где $R = r + r_s$; в этой сумме существенно зависит от температуры слагаемое r_s (сопротивление слоя электролита);

естественно предположить, что при низких температурах $r_s \gg r$, а потому при понижении температуры $\operatorname{tg} \delta$ должен изменяться так же, как изменяется r_s .

Однако опыт показывает, что величина C_r в электролитических конденсаторах сильно

убывает при понижении температуры. Не подтверждаются на опыте и требования уравнений (5-1) и (5-2) о независимости C_r от частоты и о линейном возрастании $\operatorname{tg} \delta$ с частотой.

Таким образом, схема рис. 5-1 не учитывает всех особенностей электролитического конденсатора. Эта схема может быть использована как первое приближение только для описания алюминиевых конденсаторов с жидким электролитом, которые работают обычно в сравнительно узком интервале температур и частот.

И. И. Морозов [Л. 51] впервые указал на необходимость учитывать емкость анода относительно катода для более полного описания электролитического конденсатора. Позднее Вахенхузен (С. Wachenhusen) [Л. 52] предложил эквивалентную схему, учитывающую, кроме емкости анода относительно катода, также и наличие сопротивления и индуктивности в аноде и катоде. Такая схема представлена на рис. 5-2, где C_0 , r и r_s имеют те же значения, что и на рис. 5-1; C_a — емкость анода относительно катода, R_a и L_a — сопротивление и индуктивность анодной пластины и R_k и L_k — сопротивление и индуктивность катодной пластины.

При не очень высоких частотах (включающих, однако, весь интервал звуковых частот) величинами R_a , L_a , R_k и L_k можно пренебречь, и схема рис. 5-2 принимает вид, изображенный на рис. 5-3. Одновременно со схемой Вахенхузена следует рассмотреть схему, представленную на рис. 5-4, отличающуюся тем, что емкость C_a включена между границей оксидного слоя и электролита и катодной обкладкой.

Обе эти схемы учитывают дополнительную емкость, образованную слоем электролита между анодом и катодом.

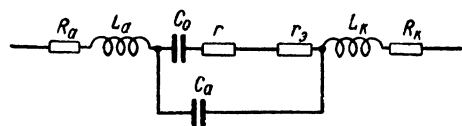


Рис. 5-2. Полная схема замещения электролитического конденсатора

Эти схемы были использованы Л. Н. Закгеймом [Л. 53] для вычисления температурно-частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов.

Расчет схемы, изображенный на рис. 5-3, приводит к следующим выражениям для C_r , $\operatorname{tg} \delta$ и $C_{\text{эфф}}$:

$$C_r = C_a + \frac{C_0}{1 + R^2 \omega^2 C_0^2} + \frac{R^2 \omega^2 C_0^4}{(1 + R^2 \omega^2 C_0^2)(R^2 \omega^2 C_0^2 C_a + C_0 + C_a)}; \quad (5-5)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R \omega C_0 \frac{C_0}{C_0 + C_a (1 + R^2 \omega^2 C_0^2)}; \quad (5-6)$$

$$C_{\text{эфф}} = \frac{\sqrt{R^2 \omega^2 C_0^2 (C_0^2 + 2C_0 C_a + 2C_a^2 + R^2 \omega^2 C_0^2 C_a^2) + (C_0 + C_a)^2}}{1 + R^2 \omega^2 C_0^2}. \quad (5-7)$$

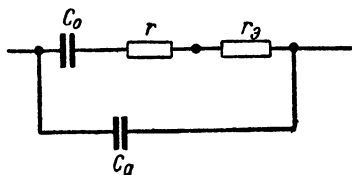


Рис. 5-3. Упрощенная схема замещения электролитического конденсатора

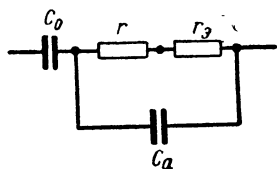


Рис. 5-4. Вторая упрощенная схема замещения электролитического конденсатора

Исследование уравнений (5-5), (5-6) и (5-7) показывает, что при $C_a = 0$ эти уравнения переходят соответственно в уравнения (5-1), (5-2) и (5-3):

$$C_r \rightarrow C_a + C_0, \quad \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad C_{\text{эфф}} \rightarrow C_a + C_0 \quad \text{при} \quad R \omega \rightarrow 0;$$

$$C_r \rightarrow C_a, \quad \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \quad \text{и} \quad C_{\text{эфф}} \rightarrow C_a \quad \text{при} \quad R \omega \rightarrow \infty.$$

В зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от $R \omega$ имеется максимум при значении:

$$R \omega = \frac{\sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}}{C_0}.$$

$$\text{Величина } \operatorname{tg} \delta_{\text{макс}} = \frac{\frac{C_0}{C_a}}{2 \sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}} \text{ и } C_r \text{ при } R \omega, \text{ соответствующем}$$

максимуму $\operatorname{tg} \delta$, равняется:

$$C_r^m = \frac{C_0}{2} + C_a. \quad (5-8)$$

Аналогичный расчет схемы, изображенный на рис. 5-4, приводит к следующим выражениям для C_r , $\operatorname{tg} \delta$ и $C_{\text{эфф}}$:

$$C_r = \frac{C_0 + R^2 \omega^2 C_0 C_a^2}{1 + R^2 \omega^2 C_a (C_0 + C_a)}; \quad (5-9)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R \omega C_0 \frac{1}{1 + R^2 \omega^2 C_a (C_0 + C_a)}; \quad (5-10)$$

$$C_{\text{эфф}} = \frac{C_0 (1 + R^2 \omega^2 C_a^2)}{\sqrt{1 + R^2 \omega^2 (C_0^2 + 2C_0 C_a + 2C_a^2) + R^4 \omega^4 C_a^2 (C_0 + C_a)^2}}. \quad (5-11)$$

Исследование уравнений (5-9), (5-10) и (5-11) также показывает, что при $C_a = 0$ эти уравнения переходят соответственно в уравнения (5-1), (5-2) и (5-3):

$$C_r \rightarrow C_0, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_{\text{эфф}} \rightarrow C_0 \text{ при } R \omega \rightarrow 0;$$

$$C_r \rightarrow \frac{C_0 C_a}{C_0 + C_a}, \operatorname{tg} \delta \rightarrow 0 \text{ и } C_{\text{эфф}} \rightarrow \frac{C_0 C_a}{C_0 + C_a} \text{ при } R \omega \rightarrow \infty.$$

В зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от $R \omega$ имеется максимум при значении

$$R \omega = \frac{\frac{1}{C_a}}{\sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}}.$$

Величина

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{макс}} = \frac{\frac{C_0}{C_a}}{2 \sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}}$$

и C_r при $R \omega$, соответствующем максимуму $\operatorname{tg} \delta$, равняется:

$$C_r^m = \frac{C_0 (C_0 + 2C_a)}{2 (C_0 + C_a)}. \quad (5-12)$$

Естественно, что и для схем рис. 5-2 и 5-3 может быть использовано соотношение (5-4), но оно должно быть переписано в виде:

$$C_{\text{эфф}} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + R^2 \omega^2 C_r^2}} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}, \quad (5-4a)$$

где C_r и $\operatorname{tg} \delta$ — величины, измеренные на мосте с последовательным включением емкости и сопротивления.

Полученные выражения показывают, что при учете емкости анода относительно катода можно вычислить частотный ход C_r и $\operatorname{tg} \delta$. Однако для численных расчетов необходимо знать величину емкости C_a .

Емкость анода относительно катода может быть определена по формуле

$$C_a = 0,0884 \cdot \frac{\epsilon s}{d}, \quad (5-13)$$

где

C_a — емкость в $nф$;

s — полная площадь анода или катода в $см^2$;

ϵ — диэлектрическая проницаемость прокладки, пропитанной электролитом и

d — толщина пропитанной прокладки в $см$.

Для приблизительной оценки величины ϵ были собраны макеты цилиндрических конденсаторных секций с электродами из свинцово-оловянной фольги площадью $45 \times 8,5 = 382,5 \text{ см}^2$ и диэлектриком из бумаги, пропитанной рабочим электролитом, применяемым в производстве морозостойких электролитических конденсаторов. Измерение емкости этих секций было произведено на мостовой схеме при частоте 50 $гц$. Секции перед измерениями охлаждались до -75°C . При этой температуре сопротивление секций настолько возросло, что становилось возможным измерение их емкости.

Диэлектрическая проницаемость пропитанной бумаги, вычисленная из этих измерений, имела следующие значения: $\epsilon = 23$ для двух слоев бумаги толщиной по 100 $мк$; $\epsilon = 20$ для двух слоев бумаги толщиной по 60 $мк$. Приняв $\epsilon = 20$, можно вычислить значения C_a для электролитических конденсаторов разной емкости и на различные рабочие напряжения.

В качестве примера были выбраны конденсаторы емкостью 10 $мкф$ на рабочие напряжения 450, 300 и 30 $в$ из нетравленной фольги. Вычисления по формуле (5-13) дают для C_a этих конденсаторов следующие значения:

конденсатор на 450 $в$:

$$d = 2 \times 100 \text{ мк}; s = 1350 \text{ см}^2; C_a = 0,12 \text{ мкф};$$

конденсатор на 300 $в$:

$$d = 100 \text{ мк}; s = 900 \text{ см}^2; C_a = 0,14 \text{ мкф};$$

конденсатор на 30 $в$:

$$d = 60 \text{ мк}; s = 100 \text{ см}^2; C_a = 0,030 \text{ мкф};$$

конденсатор на 30 $в$:

$$d = 180 \text{ мк (прокладка из ткани)}; s = 100 \text{ см}^2; C_a = 0,01 \text{ мкф}.$$

На рис. 5-5 и 5-6 построены кривые зависимости C_r и $C_{эфф}$ от $R\omega$, вычисленные по уравнениям (5-5) и (5-7) для значений $C_a = 0,01 \text{ мкф}$, 0,1 $мкф$ и 1 $мкф$ при $C_0 = 10 \text{ мкф}$ (рис. 5-5) и по уравнениям (5-9) и (5-11) для значений $C_a = 0,01 \text{ мкф}$ и 1 $мкф$ при $C_0 = 10 \text{ мкф}$ (рис. 5-6). На этих рисунках по осям абсцисс отложены также значения $\text{tg } \delta$ для каждого значения C_a , вычисленные по уравнениям (5-6) и (5-10) соответственно. На рис. 5-5 приведена для сравнения зависимость C_r и $C_{эфф}$ от $R\omega$ для конденсатора с $C_0 = 10 \text{ мкф}$, вычисленная по уравнениям (5-1) и (5-4) (при $C_a = 0$).

При переходе к другим емкостям C_0 графики рис. 5-4 и 5-5 сохраняют свое значение при сохранении отношения $\frac{C_0}{C_a}$, но масштаб по оси ординат изменяется пропорционально, а по оси абсцисс —

обратно пропорционально изменению емкости C_0 . Так, например, для $C_0 = 100$ мкф кривая рис. 5-4 для $C_a = 0,1$ мкф будет относиться к $C_a = 1$ мкф, все величины по оси ординат увеличатся, а по оси абсцисс уменьшатся в 10 раз.

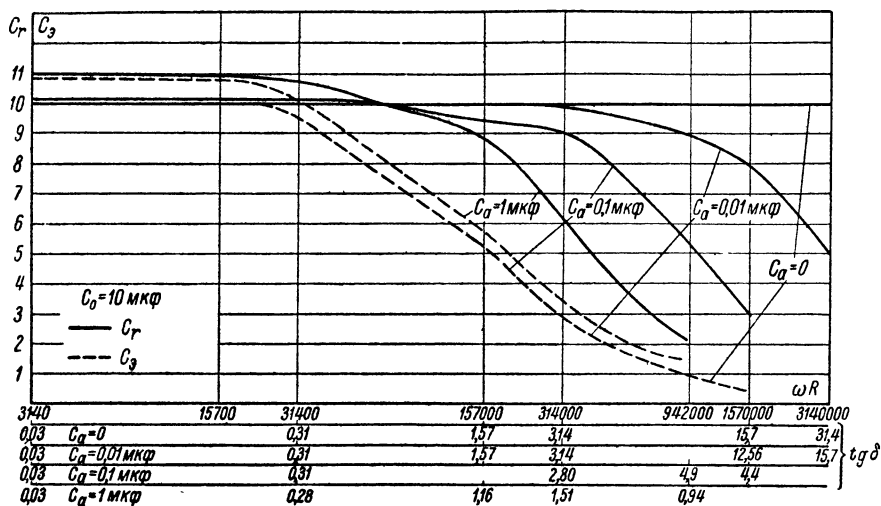


Рис. 5-5. Зависимость последовательной и эффективной емкости от ωR для схемы рис. 5-3; $C_0 = 10$ мкф

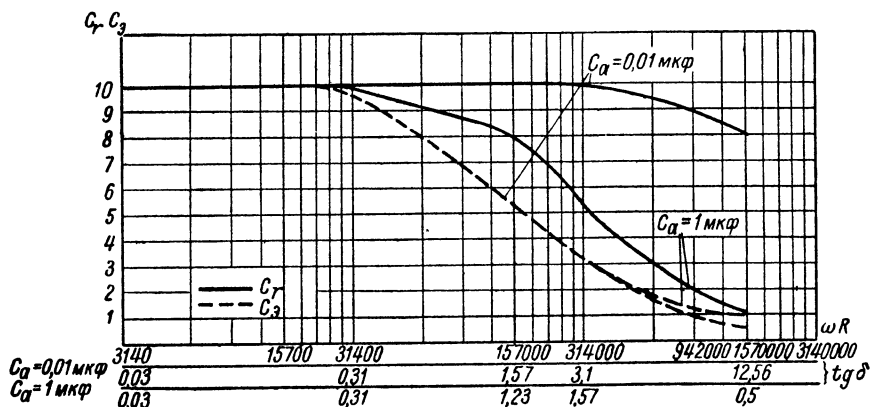


Рис. 5-6. Зависимость последовательной и эффективной емкости от ωR для схемы рис. 5-4; $C_0 = 10$ мкф

Таким образом, дальнейшие рассуждения будут вестись для конденсаторов емкостью $C_0 = 10$ мкф, что, однако, не отразится на общности выводов.

Рассмотрение кривых рис. 5-5 и 5-6 показывает, что C_r не зависит от $R\omega$ при $C_a = 0$. При C_a , отличном от нуля, C_r убывает с увеличе-

нием $R\omega$, причем убывание C_r начинается при тем меньших значениях $R\omega$ и идет тем быстрее, чем больше C_a ; $C_{эфф}$ практически одинаково зависит от $R\omega$ при всех значениях C_a , включая $C_a = 0$.

Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от $R\omega$, вычисленная по уравнению (5-6), представлена на рис. 5-7. [Уравнение (5-10) дает аналогичную зависимость]. Ниже в форме таблицы приведены значения $R\omega$, при которых $\operatorname{tg} \delta$ проходит через максимум и соответствующие максимуму значения C_r^m для $C_0 = 10$ мкф.

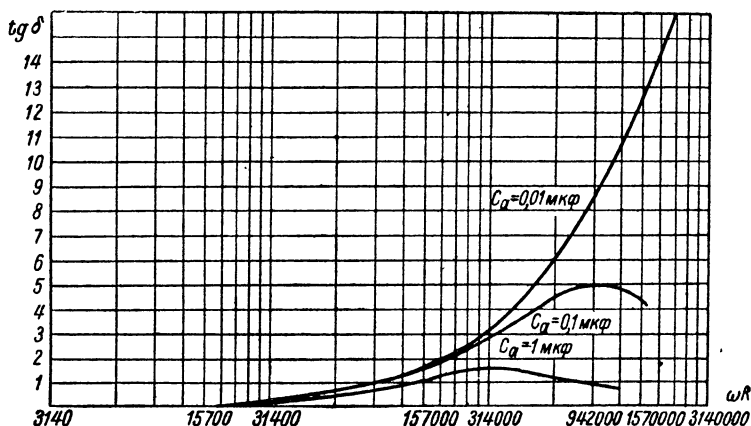


Рис. 5-7. Зависимость тангенса угла потерь от ωR ; $C_0 = 10$ мкф

Как видно из кривых рис. 5-5, 5-6 и 5-7 и из данных табл. 5-1, схемы рис. 5-3 и 5-4 при интересующих нас значениях C_a дают практически одинаковые зависимости C_r , $C_{эфф}$ и $\operatorname{tg} \delta$ от $R\omega$. Только при весьма больших значениях C_a (около 1 мкф) начинает наблюдаться разница в поведении этих двух схем.

C_a , мкф	Схема рис. 5-3				Схема рис. 5-4			
	$(R\omega)_{\max} = \frac{\sqrt{1 + \frac{C_0}{C_a}}}{C_0}$	$(R)_{\max}$ при $\omega = 314$, ом	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	C_r^m , мкф	$(R\omega)_{\max} = \frac{1}{C_a}$	$(R)_{\max}$ при $\omega = 314$, ом	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	C_r^m , мкф
0	∞	∞	∞	10	∞	∞	∞	10
0,01	$3,16 \cdot 10^6$	10^4	15,8	5,01	$3,16 \cdot 10^6$	10^4	15,8	5,005
0,1	$1,00 \cdot 10^6$	3216	5	5,1	$1,00 \cdot 10^6$	3216	5	5,05
1	$0,30 \cdot 10^6$	1050	1,4	6	$0,3 \cdot 10^6$	1050	6	5,4

§ 5-2. Зависимость емкости и тангенса угла потерь сухих электролитических конденсаторов от температуры и частоты

Сопротивление рабочего электролита в электролитическом конденсаторе существенно зависит от температуры. Таким образом, в схемах замещения рис. 5-3 и 5-4 величиной, сильно изменяющейся с температурой, является $R = r + r_s$, причем в этом уравнении r_s быстро возрастает с понижением температуры и при низких температурах можно полагать $R \approx r_s$.

Схемы замещения рис. 5-3 и 5-4 могут быть использованы для объяснения температурной зависимости C_r , $C_{эфф}$ и $\operatorname{tg} \delta$.

Однако рассмотрение данных табл. 5-1 показывает, что при попытке объяснить температурные зависимости характеристик электролитического конденсатора влиянием емкости анода относительно катода мы наталкиваемся на количественные несоответствия.

Как было показано выше, значение $C_a \approx 0,1$ мкф приблизительно соответствует конденсатору на рабочие напряжения 300 и 450 в емкостью 10 мкф с гладкой анодной фольгой. Исследование температурной зависимости емкости таких конденсаторов показывает, что при охлаждении конденсаторов емкость C_r , измеренная при частоте 50 гц, понижается до 5 мкф и даже до более низких значений раньше, чем достигается максимум $\operatorname{tg} \delta$, и при значениях $\operatorname{tg} \delta$, которые значительно меньше 5.

На рис. 5-8 приведены зависимости емкости C_r от температуры для следующих электролитических конденсаторов:

1 — конденсатора 10 мкф, 450 в с травленным анодом и бумажной прокладкой, пропитанной рабочим электролитом № 1; 2 — конденсатора 10 мкф, 450 в с гладким анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 3 — конденсатора 10 мкф, 300 в с травленным анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 4 — конденсатора 10 мкф, 300 в с гладким анодом и бумажной прокладкой, пропитанной тем же электролитом; 5 — конденсатора 10 мкф, 30 в с гладким анодом и тканевой прокладкой, пропитанной рабочим электролитом № 3 (ниже будет показано, что применение тканевых прокладок и электролита № 3 обеспечивает меньшую температурную зависимость емкости и $\operatorname{tg} \delta$); 6 — конденсатора 10 мкф, 300 в с гладким анодом и тканевой прокладкой, пропитанной тем же электролитом.

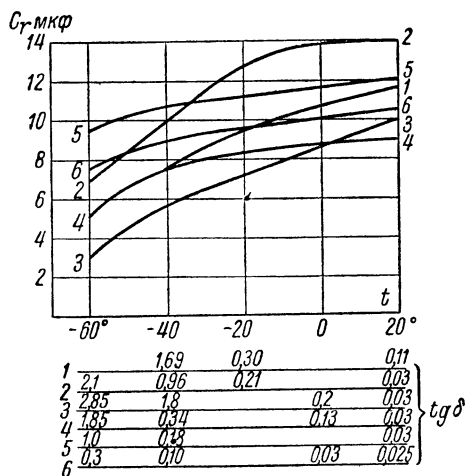


Рис. 5-8. Зависимость последовательной емкости от температуры для различных электролитических конденсаторов

По оси абсцисс на этом рисунке отложены также значения $\operatorname{tg} \delta$ для каждой температуры, при которой производились измерения емкости конденсаторов.

Рассмотрение кривых рис. 5-8 показывает, что для конденсаторов самых разнообразных типов (на низкие и высокие напряжения, с травлеными и гладкими анодами) наблюдается плавное изменение C_r с температурой. В интервале температур от $+20^\circ$ до -60°C не существует участков, на которых C_r оставалось бы постоянным и не зависело бы от температуры. Этим кривые зависимости C_r от температуры для реальных конденсаторов также отличаются от кривых рис. 5-5 и 5-6, для которых характерен определенный (для каждого значения C_a) участок, где C_r не зависит от R (при постоянном ω) и, следовательно, от температуры.

Для более точного сопоставления реальных температурных зависимостей C_r с кривыми рис. 5-5 и 5-6 необходимо установить зависимость r_s от температуры для конденсаторов различных типов.

Величина сопротивления прокладки r_s может быть вычислена по формуле:

$$r_s = \rho \frac{l}{s} \varphi, \quad (5-14)$$

где

ρ — удельное объемное сопротивление электролита;

l — толщина прокладки;

s — удвоенная площадь анода конденсатора и

φ — коэффициент, характеризующий структуру материала прокладки (φ равняется отношению сопротивления пропитанной электролитом прокладки к сопротивлению слоя электролита той же толщины и площади).

Пользуясь этой формулой и зная температурную зависимость удельного сопротивления электролита и величину φ , можно вычислить температурную зависимость сопротивления r_s для различных конденсаторов по толщине прокладки и размерам анода.

В целях получения данных для вычисления r_s были произведены измерения температурной зависимости удельного сопротивления трех электролитов разного состава, применяемых в производстве алюминированных электролитических конденсаторов. Эти электролиты обозначены: № 1, 2 и 3.

В табл. 5-1 приведены температурные зависимости удельного сопротивления этих электролитов.

Таблица 5-1

Зависимость удельного сопротивления рабочих электролитов от температуры

Обозначение электролита	Удельное сопротивление, ом·см						
	60°	20°	-10°	-30°	-40°	-50°	-60°
№ 1	330	1500	6000	—	65 000	—	1 200 000
№ 2	250	1300	—	17 000	57 000	300 000	500 000
№ 3	600	1050	—	12 000	34 000	83 000	220 000

Вторая величина, необходимая для расчета сопротивления прокладки, φ является очень важной характеристикой прокладочного материала.

Можно было предполагать, что если величина φ характеризует проницаемость прокладочного материала, то она не должна зависеть от состава рабочего электролита и температуры.

В целях проверки этого предположения, а также для непосредственной оценки величины φ , были произведены измерения температурной зависимости сопротивления прокладочной бумаги и трех сортов тканей — перкаля, батиста и вольты, пропитанных электролитами № 1 и 2.

Измерения производились на образцах пропитанных прокладок определенной площади и толщины, зажатых между обкладками из свинцово-оловянной фольги, на мосте переменного тока при частоте 50 гц.

Результаты этих измерений сопоставлялись с температурной зависимостью удельного сопротивления соответствующих электролитов, и по этим данным вычислялась величина φ .

Полученные данные представлены в табл. 5-2.

Таблица 5-2

Результаты измерений величин φ

Прокладка			φ при электролите № 1				
			+20°	0°	—20°	—40°	—60°
Бумага	толщиной	100 мк	94	200	270	330	250
»	»	60 »	290	767	840	2000	—
»	»	30 »	194	580	535	575	—
Перкаль	»	190 »	19	85	100	97	—
Батист	»	200 »	19	55	62	119	175
Вольта	»	200 »	15	48	55	59	55
			φ при электролите № 2				
Бумага	»	100 »	25	30	45	46	40
»	»	60 »	35	—	—	—	—
Перкаль	»	190 »	5,3—6,4	4,8—6,9	5,3—11,0	5,5—7,3	5,0—5,6
Батист	»	200 »	4,3—6,8	3,5—7,5	5,1—8,8	5,1—7,0	4,5—7,3
Вольта	»	200 »	5,5—9,5	5,0—10,0	5,6—11,3	3,0—6,8	4,4—6,5

Данные, приведенные в табл. 5-2, показывают резкую зависимость величины φ от состава электролита, а для электролита № 1 — также значительную зависимость величины φ и от температуры.

Сопоставление физических свойств электролитов № 1 и 2 показывает, что эти электролиты отличаются температурой начала кристаллизации. Если в электролите № 1 кристаллизация начинается при комнатной температуре, то электролит № 2 остается прозрачным жидким телом до температуры — 60°С.

По-видимому, причиной более высоких значений φ для электролита № 1 и возрастания этой величины с понижением температуры является кристаллизация электролита в порах прокладочного материала. Откалывающиеся в порах кристаллы борной кислоты или боратов аммония, содержащихся в электролитах, забивают эти поры, изменяют структуру прокладочного материала и увеличивают общее сопротивление пропитанной прокладки. Естественно, что при понижении температуры степень кристаллизации электролита возрастает, вследствие чего φ увеличивается при низких температурах.

Вторая половина табл. 5-2, в которой содержатся данные для величины φ , измеренной с электролитом № 2, показывает, что эта величина действительно характеризует прокладочный материал и не зависит от температуры.

Данные этих измерений показывают также, что для бумаги, применяемой для прокладок, пропитанных рабочим электролитом, величина φ имеет значения в пределах 25—35; для тканей — перкаля, батиста и вольты — она много меньше и имеет значения в пределах 4—10.

Полученные результаты позволяют сделать два весьма важных вывода для производства морозостойких электролитических конденсаторов.

1. Структура прокладки может очень значительно влиять на сопротивление пропитанной прокладки, увеличивая его в десятки и даже сотни раз. Из исследованных прокладочных материалов наилучшие характеристики имеют ткани типа перкаля, батиста и вольты, для которых φ имеет значение в пределах 4—10.

Улучшение характеристик морозостойких электролитических конденсаторов при использовании тканевых прокладок установил С. С. Гутин [Л. 54].

2. При выборе рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов следует уделять внимание не только температурному ходу удельного сопротивления, но и добиваться отсутствия кристаллизации электролита во всем интервале рабочих температур.

Этому последнему требованию хорошо удовлетворяют электролиты № 2 и 3, причем электролит № 3 отличается лучшим температурным ходом удельного сопротивления

Для интересующего нас вычисления значений сопротивления прокладок при низких температурах можно воспользоваться данными табл. 5-2.

Расчет произведен для конденсаторов емкостью 10 мкф на рабочие напряжения 450 в и 300 в, с гладкими и травленными анодами и бумажными прокладками, пропитанными электролитом № 1, а также для конденсаторов емкостью 10 мкф на рабочие напряжения 30 в и 300 в, с гладким анодом и перкалевой прокладкой, пропитанной электролитом № 3. В табл. 5-3 приведены вычисленные для температур — 40 и — 60° С значения сопротивления прокладки R для каждого типа конденсаторов, причем при вычислении R использованы максимальные измеренные для каждого случая значения φ . В последних столбцах сопоставлены измеренные по кривым рис. 5-7 и вычисленные по уравнению (5-5) для частоты 50 гц изменения емкости C_r .

Сопоставление вычисленных и измеренных изменений C_r отчетливо показывает, что температурная зависимость емкости не может быть объяснена только влиянием емкости анода относительно катода. То обстоятельство, что для конденсаторов № 2, 3 и 4 при -60°C вычисленные изменения емкости превосходят наблюдаемые на опыте, свидетельствуют о том, что выбранные для вычисления наибольшие значения φ завышены. Реальное сопротивление прокладок ниже, чем вычисленное в табл. 5-3.

Таблица 5-3

Изменение емкости электролитических конденсаторов при температуре -40°C и -60°C

Номера конденсаторов	Характеристики конденсатора	$R, -40^\circ\text{C}, \text{ом}$	$R, -60^\circ\text{C}, \text{ом}$	ΔC_r		ΔC_r	
				-40°C		-60°C	
				измеренное, %	вычисленное, %	измеренное, %	вычисленное, %
1	10 мкф, 450 в, травленный анод, $C_a = 0,03 \text{ мкф}$	1160 ($\varphi = 300$)	21 200 ($\varphi = 300$)	35,6	4,0	—	—
2	10 мкф, 450 в, гладкий анод, $C_a = 0,12 \text{ мкф}$	290 ($\varphi = 300$)	5 300 ($\varphi = 300$)	28,5	2,3	50,0	81
3	10 мкф, 300 в, травленный анод, $C_a = 0,05 \text{ мкф}$	660 ($\varphi = 300$)	12 000 ($\varphi = 300$)	42,0	2,0	70,0	87
4	10 мкф, 300 в, гладкий анод, $C_a = 0,14 \text{ мкф}$	220 ($\varphi = 300$)	4 000 ($\varphi = 300$)	17,5	0	45,0	65
5	10 мкф, 30 в, гладкий анод, $C_a = 0,01 \text{ мкф}$	61 ($\varphi = 10$)	400 ($\varphi = 10$)	10,0	0	18,3	0
6	10 мкф, 300 в, гладкий анод, $C_a = 0,08 \text{ мкф}$	6,8 ($\varphi = 10$)	44 ($\varphi = 10$)	12,6	0	25	0

Несмотря на это, вычисления показывают, что при -40°C емкость C_r должна оставаться практически еще неизменной для всех рассмотренных типов конденсаторов. Однако измерения дают значительные уменьшения емкости C_r при этой температуре.

Таким образом, можно установить, что помимо изменений емкости C_r , связанных с влиянием емкости C_a анода относительно катода, существуют еще и другие причины, уменьшающие емкость при понижении температуры. При -60°C для конденсаторов № 2, 3 и 4 изменения емкости C_r уже существенно определяются влиянием емкости C_a , а для конденсаторов № 5 и 6 все еще продолжает действовать другой механизм.

Как указывалось выше, конденсаторы № 1, 2, 3 и 4 собраны с бумажными прокладками и электролитом № 1. Если изготовить такие конденсаторы, с прокладками из ткани, то значения R при низких температурах, как показывают данные табл. 5-2, будут меньше в 3—5

раз, чем приведенные в табл. 5-3. Если применить при этом еще и электролит № 3, то будет достигнуто уменьшение сопротивления при температурах -40° и -60°C в 50—100 раз по сравнению с сопротивлениями, приведенными в табл. 5-3. Очевидно, что в этом последнем случае влияние емкости C_a на температурную зависимость C_r будет исключено во всем интервале рабочих температур и не только при частоте 50 гц, но и при более высоких частотах. Однако и для этих конденсаторов имеется некоторая температурная зависимость емкости C_r . Примером таких конденсаторов являются конденсаторы № 5 и 6 в табл. 5-3.

Так как указанная зависимость C_r от температуры имеет место при таких значениях R , при которых C_a еще не влияет на величину C_r (прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс, на кривых рис. 5-5), то для этого интервала значений R можно считать достаточным приближением схему рис. 5-1, не учитывающую емкости C_a . Для такой схемы, как показывает уравнение (5-1), $C_r = C_0$. Таким образом, мы приходим к заключению, что имеется зависимость емкости оксидного слоя от температуры, значительно превышающая ту, которая могла бы быть объяснена температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости окиси алюминия.

Для объяснения этой зависимости следует более полно рассмотреть структуру оксидного слоя на алюминии.

И. И. Морозов [Л. 55], учитывая влияние пор и микроуглублений в оксидном слое, предлагает усложнить схему замещения электролитического конденсатора в соответствии с рис. 5-9.

Емкость оксидного слоя, по мнению этого исследователя, должна быть разделена на две части: C_1 — емкость гладкой поверхности оксидного слоя и C_2 — емкость по поверхности пор и углублений. В соответствии со схемой рис. 5-9 емкость C_2 заряжается через дополнительное сопротивление R'' электролита в порах и углублениях, R' представляет эквивалентное сопротивление потерь в оксидном слое, R_3 — сопротивление слоя электролита и $C_{ак}$ — емкость анода относительно катода.

Температурная и частотная зависимость емкости оксидного слоя может быть удовлетворительно объяснена тем, что при понижении температуры или повышении частоты емкость C_2 в большей или меньшей степени отключается (уменьшается коэффициент использования активной поверхности анода).

А. П. Белова, подробно исследовав температурную зависимость емкости и тангенса угла потерь оксидных слоев на алюминии, формованных в различных электролитах, показала, что эти характеристики связаны с неоднородностью оксидного слоя. Если принять во внима-

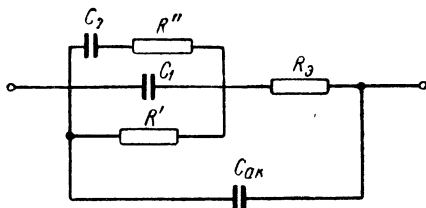


Рис. 5-9. Схема замещения электролитического конденсатора, учитывающая влияние пор в оксидном слое

ние наличие внешнего пористого слоя (см. § 2-3), толщина и структура которого зависят от состава и температуры формовочного электролита, то в схемах замещения рис. 5-3 и 5-4 емкость C_0 должна быть заменена схемой, представленной на рис. 5-10. В этой схеме C_1 — емкость сплошной части оксидного слоя, C_2 — емкость пористой части оксидного слоя и R_1 — сопротивление электролита в порах внешней части оксидного слоя.

Легко видеть, что при понижении температуры и повышении частоты емкость системы будет уменьшаться, так как все большую роль будет играть последовательно подключенная емкость C_2 .

Учет неоднородности оксидного слоя как по методу Морозова, так и по методу Беловой, позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемую на опыте зависимость емкости оксидного слоя от температуры и частоты.

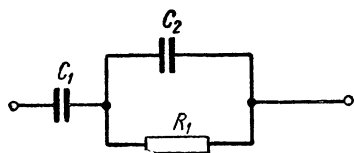


Рис. 5-10. Схема замещения оксидного слоя, учитывающая неоднородность его структуры

Наличие зависимости емкости оксидного слоя от температуры заставляет рассматривать C_0 в уравнениях (5-5), (5-6), (5-7), (5-9), (5-10) и (5-11) как функцию температуры, и так как количественно эта зависимость не установлена, то точный расчет по перечисленным выше формулам невозможен.

Поскольку во все уравнения, определяющие емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов, симметрично входит произведение $R\omega$, то при постоянной температуре эти уравнения представляют зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты.

На рис. 5-11 представлена зависимость емкости от частоты, измеренная при комнатной температуре для трех алюминиевых конденсаторов: 1 — на рабочее напряжение 500 в с гладким анодом, 2 — на рабочее напряжение 50 в с гладким анодом и 3 — на рабочее напряжение 500 в с травленным анодом.

На рис. 5-12 приведена зависимость тангенса угла потерь от частоты для этих же трех конденсаторов.

На рис. 5-13 приведены зависимости тангенса угла потерь от частоты, измеренные при температуре -40°C , для четырех алюминиевых конденсаторов на рабочее напряжение 450 в, отличающихся материалом прокладки и анодами: 1 — с гладким анодом и прокладкой из перкаля, 2 — с травленным анодом и прокладкой из перкаля, 3 — с гладким анодом и прокладкой из бумаги и 4 — с травленным анодом и прокладкой из бумаги.

На рис. 5-14 приведены зависимости емкости и тангенса угла потерь от частоты для танталового электролитического конденсатора на рабочее напряжение 150 в, изготовленного с тонкой бумажной прокладкой, пропитанной рабочим электролитом, удельное сопротивление которого во всем диапазоне рабочих температур в 10—50 раз меньше, чем у электролитов алюминиевых конденсаторов.

Рис. 5-11, 5-12, 5-13 и 5-14 показывают, что рассмотренные выше схемы замещения, учитывающие емкость анода относительно катода,

дают также качественно правильную картину зависимости емкости и тангенса угла потерь от частоты, причем, в соответствии с требованиями теории, в конденсаторах с травлеными анодами, в конденсаторах на более низкие рабочие напряжения и в конденсаторах, имеющих

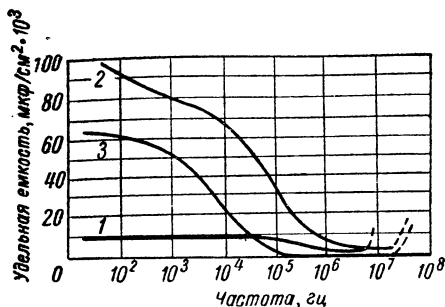


Рис. 5-11. Зависимость емкости от частоты для трех различных алюминиевых конденсаторов

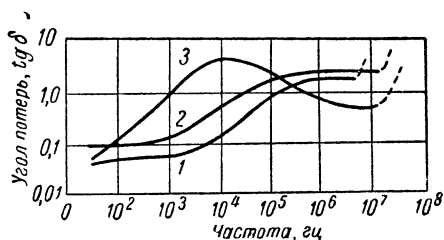


Рис. 5-12. Зависимость тангенса угла потерь от частоты для трех различных алюминиевых конденсаторов

прокладку с более высоким значением коэффициента ϕ , наблюдается смещение начала зависимости емкости от частоты и максимума тангенса угла потерь в сторону низких частот.

Также в соответствии с требованиями теории у танталовых электролитических конденсаторов с рабочим электролитом, имеющим значительно более высокую электропроводность, температурная и частотная зависимости емкости и тангенса угла потерь выражены меньше, чем у алюминиевых конденсаторов.

Учитывая приведенные в настоящей главе данные, следует признать, что наибольшее допустимое уменьшение C_r при наименьшей рабочей температуре или наибольшей рабочей частоте не может полностью характеризовать электролитический конденсатор. Конденсаторы, имеющие равное уменьшение C_r , могут сильно отличаться величиной $\text{tg } \delta$. Такие конденсаторы, с точки зрения их электрических характеристик, не могут считаться равноценными.

Очевидно, что наряду с максимально допустимым снижением емкости C_r должна задаваться и наибольшая допустимая величина $\text{tg } \delta$. Если учесть, что введенная выше величина эффективной емкости

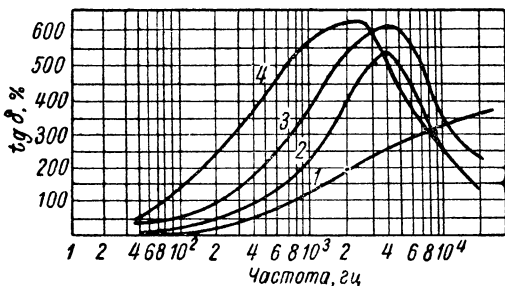


Рис. 5-13. Зависимость тангенса угла потерь от частоты при температуре — 40° С для четырех различных алюминиевых конденсаторов

уравнение (5-3) однозначно связана с величинами C_r и $\operatorname{tg} \delta$, измеренными в опыте, соотношением

$$C_{\text{эфф}} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}}, \quad (5-4a)$$

и что величина $C_{\text{эфф}}$ легко измеряется по току, протекающему через конденсатор при заданном напряжении и заданной частоте, то можно достаточно определенно характеризовать конденсатор, установив дополнительно максимально допустимое снижение емкости $C_{\text{эфф}}$ в предельных рабочих условиях.

Введение в технические требования наибольшего допустимого значения $\operatorname{tg} \delta$ при крайней отрицательной рабочей температуре позволяет наметить пути приближенного расчета морозостойкого электролитического конденсатора.

В основу этого расчета должно быть положено требование сохранения во всем интервале рабочих температур таких соотношений в конденсаторе, при которых емкость анода относительно катода еще не оказывает влияния на температурную зависимость C_r и $\operatorname{tg} \delta$. Как было установлено выше, применение прокладок с низким значе-

нием φ и некристаллизующихся электролитов позволяет соблюсти эти соотношения для электролитических конденсаторов во всем диапазоне рабочих напряжений.

Методику такого расчета удобно пояснить на конкретных примерах.

Пример 1. Требуется рассчитать конденсатор емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 450 в, пригодный для работы до -60°C . Наибольшее допустимое значение $\operatorname{tg} \delta$ при -60°C не должно превышать 0,5 при частоте 50 гц.

Определим наибольшее значение сопротивления прокладки при -60°C из соотношения:

$$R = \frac{\operatorname{tg} \delta}{\omega C_0} = \frac{0,5}{314 \cdot 10 \cdot 10^{-6}} \approx 160 \text{ ом.}$$

Вычислим по значению удельного сопротивления электролита при -60°C (см. электролит № 3 в табл. 5-2) и значению φ прокладки, которое мы примем равным 10 (перкаль), наименьшую необходимую площадь анода из соотношения:

$$s = \rho \frac{l}{R} \varphi = 2,2 \cdot 10^5 \cdot \frac{180 \cdot 10^{-4}}{160} \cdot 10 = 250 \text{ см}^2;$$

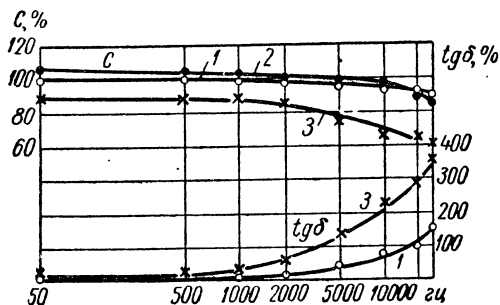


Рис. 5-14. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты для танталового конденсатора на рабочее напряжение 150 в
1 — при $+20^\circ \text{C}$; 2 — при $+85^\circ \text{C}$; 3 — при -60°C

вычислим также величину C_a :

$$C_a = \frac{s\varepsilon}{4\pi l} = \frac{250 \cdot 20}{4\pi \cdot 180 \cdot 10^{-4}} \cdot 10^{-6} \approx 0,022 \text{ мкф}$$

и убедимся по уравнению (5-5), что при полученных значениях C_a и R мы находимся еще на прямолинейном участке кривой для C_r .

Так как для получения емкости 10 мкф при гладком аноде для нашего конденсатора необходима площадь $s = 1350 \text{ см}^2$, то полученный результат позволяет выбрать для рассматриваемого конденсатора травленный анод с максимальным увеличением поверхности, равным $\frac{1350}{250} \approx 5$.

Если бы рассчитываемый конденсатор должен был удовлетворять поставленным требованиям при частоте 500 гц, то наибольшее сопротивление R равнялось бы 16 ом и наименьшая необходимая площадь анода 2500 см^2 , т. е. даже при гладком аноде ($s = 1350 \text{ см}^2$) конденсатор не мог бы удовлетворить заданным требованиям.

Следует отметить, что при точном вычислении наибольшего значения R нужно было бы учитывать зависимость C_0 от температуры. Так как эту зависимость учесть нельзя, мы полагаем C_0 постоянным, что, однако, не вносит большой погрешности и создает некоторый «коэффициент запаса» в нашем расчете.

Пример 2. Требуется рассчитать конденсатор емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 30 в, пригодный для работы до -60°C . Наибольшее допустимое значение $\text{tg } \delta$ при -60°C не должно превышать 0,5 при частоте 50 гц.

В этом случае мы также получим для наибольшего значения сопротивления $R = 160 \text{ ом}$ и для наименьшей площади анода (при электролите № 3 и перкалевой прокладке) $s = 250 \text{ см}^2$. Однако, так как для получения емкости в 10 мкф при гладком аноде достаточна площадь $s = 100 \text{ см}^2$, то поставленным требованиям удовлетворить нельзя. При гладком аноде и $\varphi = 10$ величина $\text{tg } \delta$ будет иметь значение:

$$\text{tg } \delta = \omega C_0 \rho \frac{l}{s} \varphi = 314 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 2,2 \cdot 10^5 \cdot \frac{180 \cdot 10^{-4}}{100} \cdot 10 = 1,25,$$

и только применением прикладочного материала с $\varphi = 5$ можно получить в поставленных условиях $\text{tg } \delta \approx 0,6$.

§ 5-3. Расчет схемы замещения и зависимости емкости и тангенса угла потерь от температуры и частоты объемно-пористого электролитического конденсатора с жидким электролитом

Стремление уменьшить габариты электролитических конденсаторов привело к использованию в качестве анодов объемно-пористых тел, получаемых спеканием мелкозернистых порошков при температуре, подобранной так, чтобы между зернами получался практически точечный контакт.

Благодаря сильно развитой поверхности объемно-пористый анод, окисленный в надлежащем режиме и погруженный в электролит, создает электролитический конденсатор с удельной емкостью, значительно превосходящей удельную емкость электролитических конденсаторов с анодами из травленной фольги.

Применение в качестве вентильного металла в конденсаторах с анодами такой конструкции тантала привело в настоящее время к промышленному производству малогабаритных электролитических и окисно-полупроводниковых конденсаторов, получивших широкое применение в схемах с полупроводниковыми приборами в малогабаритных радиоэлектронных устройствах.

Рассмотренная выше схема Вахенхузена (рис. 5-3) может быть применена и при расчете конденсатора с объемно-пористым анодом, однако следует учесть, что в этом случае C_0 не является уже емкостью оксидного слоя на плоском аноде, а представляет объемно-пористый анод, состоящий из элементарных емкостей отдельных оксидированных зерен, соединенных активными сопротивлениями прослойки электролита, заполняющего поры анода.

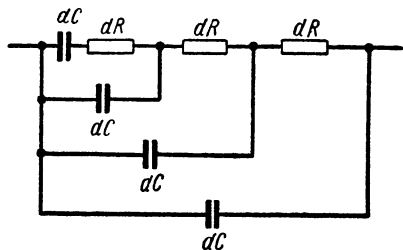


Рис. 5-15. Схема замещения элемента объемно-пористого анода

заряжается через цепочку сопротивлений dR электролита в промежутках между зернами анода.

Расчет этих авторов связывает зависимость емкости и последовательного эквивалентного сопротивления анода от частоты и удельной электропроводности электролита с пористостью анода и не учитывает влияния размера зерен на характеристики конденсатора.

Ниже приводится приближенный количественный расчет двух разновидностей плоских объемно-пористых анодов, позволяющий оценить температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь объемно-пористых конденсаторов в связи с размерами зерен и структурой анода, выполненный Л. Н. Заггеймом [Л. 57].

Рассматриваются плоские аноды малой по сравнению с поперечными размерами толщины, состоящие из одинаковых зерен, между которыми имеется электрический контакт. Предполагается, что зерна покрыты тонким слоем окиси металла, являющейся диэлектриком конденсатора, а промежутки между зернами заполнены электролитом (полупроводником) с удельным сопротивлением ρ , который служит второй обкладкой конденсатора.

Рассматриваются две конструкции анодов, показанные на рис. 5-16: *а* — плоский пористый анод укреплен на пластине из того же вентильного металла, оксидированного так же, как и зерна анода, и имеет с ними электрический контакт; электролит омывает анод с одной стороны; *б* — плоский пористый анод подвешен в электролите; электролит омывает анод с обеих сторон.

Схема замещения элемента такого анода, использованная Нгуеном Тьен-Чи и Фергнолем (Nguyen Thien-Chi and J. Vergnolle) [Л. 56] для расчета объемно-пористого анода, приведена на рис. 5-15.

Эта схема предполагает, что каждая элементарная емкость dC слоя зерен, лежащих на известном удалении от поверхности анода,

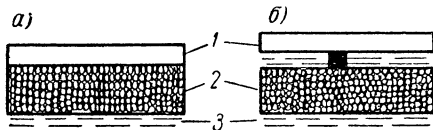


Рис. 5-16. Две конструкции плоских объемно-пористых анодов

а — пористый анод укреплен на пластине; *б* — пористый анод подвешен в электролите

1 — пластины; 2 — пористый анод; 3 — электролит

Аноду на рис. 5-16, *а* соответствует схема замещения, изображенная на рис. 5-17, аноду на рис. 5-6, *б* — на рис. 5-18. В обеих схемах C — емкость всех зерен одного слоя, равноудаленного от границы анод—электролит, R — сопротивление электролита между двумя соседними слоями зерен.

Расчет схемы рис. 5-17 приводит к следующим выражениям для комплексной электропроводности Y , параллельной эквивалентной емкости C_p и тангенса угла потерь:

$$Y = R\omega^2 C^2 \sum_{k=2}^{k=n} \frac{k-1}{1 + (k-1)^2 R^2 \omega^2 C^2} + j\omega C \left(1 + \sum_{k=2}^{k=n} \frac{1}{1 + (k-1)^2 R^2 \omega^2 C^2} \right); \quad (5-15)$$

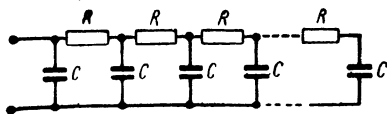


Рис. 5-17. Схема замещения анода по рис. 5-16, *а*

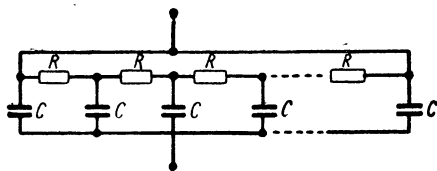


Рис. 5-18. Схема замещения анода по рис. 5-16, *б*

$$C_p = C \left(1 + \sum_{k=2}^{k=n} \frac{1}{1 + (k-1)^2 R^2 \omega^2 C^2} \right); \quad (5-16)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R\omega C \frac{\sum_{k=2}^{k=n} \frac{k-1}{1 + (k-1)^2 R^2 \omega^2 C^2}}{1 + \sum_{k=2}^{k=n} \frac{1}{1 + (k-1)^2 R^2 \omega^2 C^2}}. \quad (5-17)$$

Для схемы рис. 5-18 такой же расчет приводит к следующим формулам:

$$Y = R\omega^2 C^2 (n-1) \sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{(k-1)(n-k)}{(n-1)^2 + (k-1)^2 (n-k)^2 R^2 \omega^2 C^2} + j\omega C (n-1)^2 \left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{1}{(n-1)^2 + (k-1)^2 (n-k)^2 R^2 \omega^2 C^2} \right\}; \quad (5-18)$$

$$C_p = C (n-1)^2 \left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{1}{(n-1)^2 + (k-1)^2 (n-k)^2 R^2 \omega^2 C^2} \right\}; \quad (5-19)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{R \omega C}{n-1} \cdot \frac{\sum_{k=2}^{n-1} \frac{(k-1)(n-k)}{(n-1)^2 + (k-1)^2(n-k)^2 R^2 \omega^2 C^2}}{\left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \sum_{k=2}^{n-1} \frac{1}{(n-1)^2 + (k-1)^2(n-k)^2 R^2 \omega^2 C^2} \right\}}. \quad (5-20)$$

В этих формулах ω — круговая частота, а n — число слоев зерен в аноде.

Анализ полученных формул позволяет установить, что при $R \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow 0$ в обеих схемах $C_p \rightarrow Cn$, а $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$. При $R \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow \infty$ для схемы рис. 5-17 $C_p \rightarrow C$ и $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$, а для схемы рис. 5-18 $C_p \rightarrow 2C$ и $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$.

Для более подробного исследования полученных соотношений необходимо сделать некоторые предположения о структуре анодов. Положим в качестве первого приближения, что частицы, из которых построен анод, представляют собой сферы радиуса r . Положим, что при спекании отдельные зерна контактируют по столь малым площадям (точкам), что поверхностью контактов можно пренебречь по сравнению с общей поверхностью зерна.

При таких предположениях поверхность всех зерен — сфер в одном слое площадью s определится выражением:

$$s_{\text{эфф}} = 4\pi r^2 \frac{1}{4r^2} s = \pi s. \quad (5-21)$$

Емкость всех сфер в одном слое анода площадью s будет:

$$C = 0,0884 \cdot \frac{\epsilon s_{\text{эфф}}}{d} = 0,0884 \cdot \frac{\epsilon \pi s}{d} [нф], \quad (5-22)$$

где

ϵ — диэлектрическая проницаемость;

s — площадь в см^2 и

d — толщина оксидного слоя на зернах анода в см .

В соответствии с § 2-3 для тантала $\epsilon = 27$ и $d = 1,51 \cdot 10^{-7} U_{\phi}$ см, где U_{ϕ} — напряжение формовки в в.

Подставляя значения ϵ и d в уравнение (5-22), получим:

$$C = 4,9 \cdot 10^7 \frac{s}{U_{\phi}} [нф]. \quad (5-23)$$

Емкость анода площадью s и толщиной $\delta = 2rn$, где r — радиус зерна и n — число слоев зерен в аноде,

$$C_0 = Cn = C \frac{\delta}{2r} = 2,45 \cdot 10^7 \frac{s\delta}{U_{\phi}r} [нф]. \quad (5-24)$$

Эта формула поддается экспериментальной проверке. Опыт производился с анодами-таблетками толщиной $\delta = 0,15$ см и площадью

$s = 0,196 \text{ см}^2$ (диаметр 5 мм). Таблетки были прессованы из зерен тантала радиусом $r = 40 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ и формованы при напряжении, $U_{\phi} = 25 \text{ в}$. Емкость таких таблеток, вычисленная по формуле (5-24), $C_0 = 7 \text{ мкф}$. Измерения емкости таких анодов при частоте 50 гц дали $C_0 = 5,5-7 \text{ мкф}$.

Такое совпадение вычисленной и измеренной величины емкости свидетельствует о том, что сделанные допущения с достаточным приближением соответствуют действительности.

Приведенное выше значение емкости получено на анодах, спекание которых произведено в вакууме при температуре 1950°C .

Следует указать, что приблизительное совпадение вычисленной и измеренной емкости получается при таком соответствии между размером зерна, температурой и временем спекания, при котором оправдываются предположения о точечном контакте между зернами.

Влияние температуры спекания на емкость анодов иллюстрируется табл. 5-4. В таблице приведены данные для таблеток диаметром 5 мм и толщиной $\delta = 0,15 \text{ см}$, формованных при напряжении

$U_{\phi} = 20 \text{ в}$. Размеры зерна $1,5-2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Выдержка таблеток при температуре спекания — 20 мин.

Таким образом, следует сделать вывод, что каждому размеру зерен соответствует температура спекания, при которой получается структура, отвечающая сделанным допущениям. Если температура спекания превосходит оптимальную для зерен данного размера, то имеет место агрегация зерен в более крупные образования, и расчетная емкость не реализуется.

В практических случаях температура спекания не может изменяться произвольно с изменением размеров зерен. Для получения малых токов утечки температура спекания должна быть близка к 2000°C , так как при этом достигается очистка зерен тантала от примесей посторонних металлов.

Однако и при необходимости сохранять температуру спекания постоянной, представляется целесообразным уменьшать размеры зерен анода, так как это приводит к существенному увеличению удельной емкости анодов.

Границы, в которых можно уменьшать размеры зерен, следует установить, определив влияние этих размеров на температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь и связав их с величиной удельного сопротивления электролита.

Оценка величины сопротивления электролита R между двумя слоями зерен может быть произведена следующим образом: полагая по-прежнему, что зерна имеют форму сфер с радиусом r , для площади

Таблица 5-4
Зависимость емкости от температуры спекания

Температура спекания, $^\circ \text{C}$	Емкость, мкф	Расчетная емкость, мкф
1500	95,4	170
1400	115,5	
1300	163,6	

просветов на 1 см^2 поверхности анода, заполненных электролитом, найдем:

$$s_1 = 1 - \frac{1}{4r^2} \pi r^2 = \frac{4 - \pi}{4}. \quad (5-25)$$

Площадь просветов на весь анод с поверхностью s

$$s_0 = s \frac{4 - \pi}{4}. \quad (5-26)$$

Положив в качестве первого приближения, что сечение просвета остается постоянным между двумя слоями зерен (такое приближение дает некоторое завышение сопротивления R), для величины R найдем:

$$R = 8\rho \frac{r}{s(4 - \pi)}. \quad (5-27)$$

Комбинируя уравнения (5-23) и (5-27) для анодов из тантала, получим:

$$R\omega C = 8\rho \frac{r}{s(4 - \pi)} 2\pi f \frac{4,9 \cdot 10^7 s}{U_\phi} \cdot 10^{-12} = 29 \cdot 10^{-4} \frac{\rho r f}{U_\phi}. \quad (5-28)$$

Выражение (5-28) позволяет оценить значение $R\omega C$ для практических случаев и произвести анализ уравнений, характеризующих схемы рис. 5-17 и 5-18.

Танталовые аноды допускают формовку в очень многих электролитах, в том числе и в концентрированных минеральных кислотах. Это позволяет выбирать для танталовых электролитических конденсаторов рабочие электролиты с малым значением удельного сопротивления даже при очень низких температурах. Так, например, в практике часто применяется раствор серной кислоты, имеющей при температуре -60°C удельное сопротивление $\rho_{-60} = 30 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Воспользуемся для анализа объемно-пористым танталовым анодом, формованным при напряжении $U_\phi = 10 \text{ в}$, с радиусом зерна $r = 40 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ и вычислим значение $R\omega C$ при частоте $f = 1000 \text{ гц}$ и температуре -60°C в случае, когда в качестве электролита использована серная кислота с $\rho_{-60} = 30 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

Для такого анода

$$R\omega C = 0,035 \text{ и } R^2\omega^2 C^2 = 0,001.$$

Эти данные показывают, что для танталовых анодов даже в весьма неблагоприятных случаях ($U_\phi = 10 \text{ в}$, температура -60°C и $f = 1000 \text{ гц}$) $R^2\omega^2 C^2$ может иметь значения много меньше единицы. Вместе с тем анализ уравнений (5-16), (5-17), (5-19) и (5-20) показывает, что при соблюдении условий:

для схемы рис. 5-17

$$R^2\omega^2 C^2 (n - 1) \ll 1, \quad (5-29)$$

для схемы рис. 5-18

$$R^2\omega^2 C^2 \frac{n^2}{4} \ll 1 \quad (5-30)$$

уравнения (5-16) и (5-17) принимают вид:

$$C_p = C(1 + n - 1) = Cn; \quad (5-31)$$

$$\operatorname{tg} \delta = R\omega C \frac{\sum_{k=2}^{k=n} (k-1)}{1 + n - 1} = R\omega C \frac{n-1}{2}, \quad (5-32)$$

а уравнения (5-19) и (5-20):

$$C_p = C(n-1)^2 \left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \frac{n-2}{(n-1)^2} \right\} = Cn; \quad (5-33)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{R\omega C}{n-1} \frac{\frac{1}{(n-1)^2} \sum_{k=2}^{k=n-1} (k-1)(n-k)}{\left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \frac{n-2}{(n-1)^2} \right\}} = \\ &= \frac{R\omega C}{n(n-1)} \sum_{k=2}^{k=n-1} (k-1)(n-k) = \\ &= R\omega C \left\{ \frac{(n+1)(n-2)}{2(n-1)} + \frac{(n+1)(n-2)}{2n(n-1)} - \frac{n-2}{n-1} - \frac{1}{6}(2n-1) \right\}. \end{aligned} \quad (5-34)$$

Полученные соотношения позволяют установить размеры (толщину) анода для заданных условий эксплуатации и оценить параметры анода при этих условиях.

Для электролита с $\rho_{-60} = 30 \text{ ом} \cdot \text{см}$ условия (5-29) и (5-30) соблюдаются при разных значениях n . Для схем рис. 5-17 и 5-18 одинаковые условия получатся при соотношении слоев:

$$n'' = 2(n' - 1), \quad (5-35)$$

где n'' соответствует схеме рис. 5-18, а n' — схеме рис. 5-17.

Условие (5-29) хорошо удовлетворяется еще при $n' = 10$, т. е. в нашем примере для анода с толщиной $\delta = 2rn = 0,8 \text{ мм}$.

Условие (5-30) в такой же степени хорошо будет удовлетворено, согласно уравнению (5-35), при $n'' = 18$, толщина анода в этом случае $\delta = 1,44 \text{ мм}$.

Тангенс угла потерь в условиях нашего примера, подсчитанный по уравнению (5-32), окажется равным 13%, а по уравнению (5-34) — 7,7%.

Таким образом, расчет показывает, что схема рис. 5-18 имеет существенные преимущества. В условиях нашего примера при емкости, увеличенной на 80%, она дает приблизительно в два раза меньший угол потерь. При конструировании конденсатора следует отдать предпочтение системе δ рис. 5-16, которой соответствует схема рис. 5-18.

Помимо этого, анализ полученных соотношений показывает, что, поскольку C не зависит от размеров зерна r , а R пропорционально r ,

при уменьшении размеров зерен условия (5-29) и (5-30) сохраняются при постоянстве $\delta = \frac{n}{2r}$ толщины анода. При этом емкость анода увеличивается обратно пропорционально r , а тангенс угла потерь очень медленно возрастает. Таким образом, представляется целесообразным применять для прессовки анодов возможно более мелкозернистые порошки. Однако целесообразное уменьшение размеров зерен ограничивается, как уже упоминалось, необходимостью спекать аноды при достаточно высокой температуре.

Второй предельный случай, заслуживающий краткого рассмотрения, соответствует условиям:

для схемы рис. 5-17

$$R^2\omega^2C^2(n-1)^2 \gg 1 \quad (5-36)$$

и для схемы рис. 5-18

$$R^2\omega^2C^2\frac{n^2}{4} \gg 1. \quad (5-36a)$$

Анализ уравнений (5-19) и (5-20) приводит при соблюдении этих условий для схемы рис. 5-18 к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} C_p &= C(n-1)^2 \left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \frac{1}{\omega^2C^2R^2} \sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{1}{(k-1)^2(n-k)^2} \right\} = \\ &= C \left(2 + \frac{A_1}{\omega^2C^2R^2} \right); \end{aligned} \quad (5-37)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{R\omega C}{n-1} \frac{\sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{1}{(k-1)(n-k)\omega^2C^2R^2}}{\left\{ \frac{2}{(n-1)^2} + \sum_{k=2}^{k=n-1} \frac{1}{(k-1)^2(n-k)^2\omega^2C^2R^2} \right\}} = \frac{A_2R\omega C}{A_3R^2\omega^2C^2 + A_4}, \end{aligned} \quad (5-38)$$

где A_1 , A_2 , A_3 и A_4 — постоянные величины.

Зависимость емкости и тангенса угла потерь от $R\omega C$ в широком интервале значений $R\omega C$ представлена на рис. 5-19.

Приведенный анализ показывает, что, ориентируясь на заданные характеристики, анод конденсатора должен конструироваться так, чтобы в рабочем интервале температур и частот были соблюдены условия (5-30). Переход от области, в которой это условие соблюдается, к области, для которой $R^2\omega^2C^2\frac{n^2}{4} \gg 1$, начинается при значениях,

$R^2\omega^2C^2\frac{n^2}{4} = a$, где a — величина меньше единицы. Такой переход может иметь место вследствие увеличения удельного объемного со-

противления электролита, увеличения частоты переменного напряжения или увеличения толщины анода. Связь между этими величинами, согласно (5-28) и (5-30), для танталового анода определяется соотношением:

$$f = 1,38 \cdot 10^3 \cdot \frac{\sqrt{a} U_{\phi}}{\rho \delta} . \quad (5-39)$$

Если принять $a = 0,1$, то для анода с $U_{\phi} = 10$ в, $\rho_{-60} = 30$ ом·см и $\delta = 1,5$ мм — $f = 10^3$ гц, т. е. даже при -60° С, такой танталовый анод будет иметь при частотах до 1000 гц постоянную емкость и относительно малый тангенс угла потерь.

Однако для расчета конденсатора с объемно-пористым анодом следует принять во внимание и другие элементы схемы электролитического конденсатора, а именно емкость анода относительно катода C_a и сопротивление электролита между стенками корпуса и анодом r_s (см. рис. 5-3 и 5-4).

Если влиянием емкости анода относительно катода C_a можно пренебречь в связи с ее очень малой величиной по сравнению с емкостью анода в объемно-пористых конденсаторах, то влияние сопротивления r_s сказывается в увеличении тангенса угла потерь при возрастании частоты и понижении температуры.

Зависимость тангенса угла потерь от частоты и температуры определяется в этом случае формулой:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 r_s, \quad (5-40)$$

где

- ω — круговая частота,
- C_0 — емкость анода и
- r_s — сопротивление электролита.

Таким образом, даже если анод сконструирован так, что обеспечивается требуемая частотная и температурная зависимость емкости и тангенса угла потерь, на эти зависимости накладываются температурная и частотная зависимости, определяемые уравнением (5-40).

Влияние активного сопротивления r_s в свою очередь ограничивает целесообразное уменьшение размеров зерен анода заданной толщины, так как емкость C_0 обратно пропорциональна размерам зерен, а сопротивление r_s от размеров зерен не зависит.

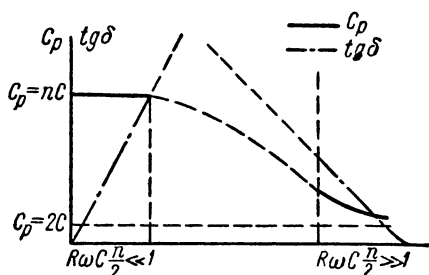


Рис. 5-19. Зависимость емкости и тангенса угла потерь объемно-пористого анода от $R\omega C$

ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 6-1. Расчет распределения температуры в электролитических конденсаторах разных конструкций

Относительно большие токи утечки и высокие значения тангенса угла потерь приводят к тому, что при включении электролитического конденсатора в цепь пульсирующего напряжения в нем выделяется заметное количество тепла.

При тех удельных объемах, какие достигаются в современных малогабаритных сухих электролитических конденсаторах, изготовленных из травленной фольги, максимальная температура, устанавливающаяся внутри конденсаторной секции, может в неблагоприятных эксплуатационных условиях достигать значений, при которых рабочие электролиты претерпевают необратимые изменения.

Если тепловой баланс конденсатора таков, что температура в секции поднимается до значений, близких к температуре варки рабочего электролита, то электролит быстро увеличивает свою вязкость и сопротивление. Соответственно этому увеличивается тангенс угла потерь конденсатора и ухудшается температурная и частотная зависимость емкости конденсатора.

В работе И. И. Морозова [Л. 58], измерявшего потери в электролитических конденсаторах калориметрическим методом, было установлено, что при наложении на конденсаторы значительной составляющей напряжения переменного тока в конденсаторе могут возникнуть опасные перегревы.

Для правильного выбора габаритов конденсатора существенно знать распределение температуры и установившуюся максимальную температуру в секции. Такой расчет особенно важен при конструировании малогабаритных конденсаторов, конденсаторов, предназначенных для работы при повышенной частоте пульсации, при высокой температуре окружающей среды и, наконец, конденсаторов переменного напряжения.

Выбор габаритов и элементов конструкции конденсаторов во всех этих случаях должен быть произведен так, чтобы в наиболее тяжелых эксплуатационных условиях обеспечивалось тепловое равновесие при максимальной температуре внутри конденсатора, не вызывающей быстрых необратимых изменений в рабочем электролите и, следовательно, заметно более низких, чем температура варки рабочего электролита.

В весьма распространенных конструкциях сухих электролитических конденсаторов в цилиндрических металлических корпусах, изображенных на рис. 4-4, теплоотвод от внутренних частей секции осуществляется по-разному. В конструкциях, представленных на рис. 4-4, а и б, секция конденсатора отделена от торцов корпуса слоями воздуха, заливочной массы и изоляции значительной толщины. Вследствие этого теплоперенос в направлении торцов конденсатора незначителен по сравнению с теплопереносом в радиальном направлении, и им можно пренебречь.

Приближенный расчет распределения температуры в установившемся режиме для этого случая был выполнен Л. Н. Закеймом [Л. 59]. Конденсатор такой конструкции состоит из цилиндрической секции радиусом r_0 , помещенной в алюминиевый корпус с внутренним радиусом r_1 , и наружным радиусом r_2 . Схематический разрез такого конденсатора представлен на рис. 6-1.

Если секция в корпусе залита изоляционной массой, то толщина цилиндрической оболочки из заливочной массы равна $r_1 - r_0$; если секция помещена в корпусе без заливки, то ее окружает слой воздуха той же толщины. Толщина стенок корпуса равна $r_2 - r_1$.

Уравнение теплопроводности в полярных координатах для данного случая имеет вид:

$$k \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) + q = 0. \quad (6-1)$$

В этом уравнении:

k — коэффициент теплопроводности,

T — температура и

q — количество тепла, выделяющегося в единице объема в единицу времени.

Решение уравнения (6-1) имеет вид:

$$T = T_m - \frac{qr^2}{4k}. \quad (6-2)$$

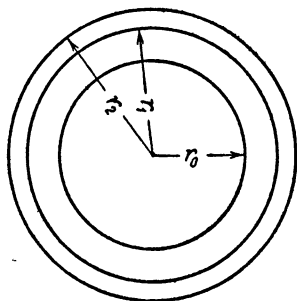


Рис. 6-1. Схематический разрез цилиндрического сухого электролитического конденсатора

В этом уравнении

T_m — максимальная температура (температура по оси секции) и k — коэффициент теплопроводности материала секции.

В слое от $r = r_0$ до $r = r_1$ и в стенках корпуса от $r = r_1$ до $r = r_2$ тепло не выделяется, и уравнение (6-1) принимает вид:

$$r \frac{dT}{dr} = \text{const}. \quad (6-3)$$

Непрерывность радиального теплового потока в стационарном состоянии дает следующие граничные условия: на границе $r = r_0$

$$k \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_0} = k_1 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_0}, \quad (6-4)$$

где k_1 — коэффициент теплопроводности в слое от $r = r_0$ до $r = r_1$; на границе $r = r_1$

$$k_1 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_1} = k_2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_1}, \quad (6-5)$$

где k_2 — коэффициент теплопроводности материала корпуса;

на границе $r = r_2$:

$$k_2 \left(\frac{dT}{dr} \right)_{r=r_2} + \alpha (T_{\text{пов}} - T_0) = 0, \quad (6-6)$$

где

α — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду,¹

$T_{\text{пов}}$ — температура поверхности корпуса и

T_0 — температура окружающей среды.

Решение уравнения (6-3) в слое от $r = r_0$ до $r = r_1$ имеет вид:

$$T = A_1 \ln r + C_1.$$

Используя граничное условие (6-4), найдем:

$$T = C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r. \quad (6-7)$$

Решение уравнения (6-3) в слое от $r = r_1$ до $r = r_2$ имеет вид:

$$T = A_2 \ln r + C_2.$$

Используя граничное условие (6-5), найдем:

$$T = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r. \quad (6-8)$$

Подставляя в уравнение (6-6) значения производной $\frac{dT}{dr}$ и $T_{\text{пов}}$ на границе $r = r_2$, вычисленные из уравнения (6-8), получим:

$$-\frac{qr_0^2}{2r_2} + \alpha \left(C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_2 - T_0 \right) = 0.$$

Из этого уравнения определим C_2 :

$$C_2 = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{1}{\alpha r_2} \right). \quad (6-9)$$

Для границы $r = r_0$ можно написать:

$$T_m - \frac{qr_0^2}{4k} = C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r_0, \quad (6-10)$$

а для границы $r = r_1$:

$$C_1 - \frac{qr_0^2}{2k_1} \ln r_1 = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_1. \quad (6-11)$$

¹ Под коэффициентом α , строго говоря, следует понимать суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением. Однако теплоотдача излучением с поверхности алюминиевых корпусов при имеющих место разностях температур дает очень незначительный эффект. Вследствие этого под α в дальнейшем понимается коэффициент теплоотдачи при свободной конвекции в воздухе.

Из этого уравнения определим C_1 :

$$C_1 = C_2 + \frac{qr_0^2}{2} \ln r_1 \left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right);$$

подставив сюда значение C_2 из уравнения (6-9), найдем:

$$C_1 = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{ar_2} \right). \quad (6-12)$$

Из уравнения (6-10) определим T_m :

$$T_m = T_0 + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{1}{k_2} \ln r_2 + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{ar_2} + \frac{1}{2k} - \frac{1}{k_1} \ln r_0 \right). \quad (6-13)$$

Выразим теперь T_m через разность температур $\Delta T = T_{\text{пов}} - T_0$. Температура на поверхности корпуса, согласно уравнению (6-8), равна:

$$T_{\text{пов}} = C_2 - \frac{qr_0^2}{2k_2} \ln r_2.$$

Подставляя в это уравнение значение C_2 , получим:

$$T_{\text{пов}} = T_0 + \frac{qr_0^2}{2ar_2},$$

откуда

$$\Delta T = T_{\text{пов}} - T_0 = \frac{qr_0^2}{2ar_2}. \quad (6-14)$$

Комбинируя это выражение с уравнением (6-13), получим:

$$T_m = T_0 + \Delta T + \frac{qr_0^2}{2} \left(\frac{\ln r_2}{k_2} + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{2k} - \frac{\ln r_0}{k_1} \right). \quad (6-15)$$

Для вычисления перепада температуры на наружной поверхности ΔT нужно определить α .

Коэффициент внешней теплоотдачи при свободной конвекции в воздухе для вертикальных и горизонтальных цилиндров может быть приближенно вычислен по формуле [Л. 60]:

$$\alpha = \beta \gamma \left(\frac{\Delta T}{d} \right)^{0.25}. \quad (6-16)$$

В этой формуле

β — множитель, величина которого для вертикальных цилиндров зависит от высоты цилиндра и определяется по кривой рис. 6-2, а для горизонтальных цилиндров равна единице;

γ — численный коэффициент, также зависящий от расположения цилиндров ($\gamma = 331 \cdot 10^{-6}$ для вертикальных цилиндров и $\gamma = 346 \cdot 10^{-6}$ для горизонтальных цилиндров, когда α выражено в $вт/см^2 \cdot град$, ΔT — в градусах и d — в см);

ΔT — разность температур поверхности цилиндра и среды и $d = 2r$ — диаметр цилиндра.

Согласно уравнению (6-14)

$$\alpha = \frac{qr_0^2}{2\Delta T r_2} \quad (6-17)$$

Сопоставляя уравнения (6-16) и (6-17), находим:

$$\Delta T = \left[\frac{qr_0^2}{\beta \gamma (d)^{0,75}} \right]^{0,8} \quad (6-18)$$

Полное количество энергии, переходящей в тепло в единицу времени в конденсаторе, включенном в цепь пульсирующего напряжения, может быть выражено формулой:

$$P = IU_{\text{н}} + \omega C \operatorname{tg} \delta U_{\text{эфф}}^2 \quad (6-19)$$

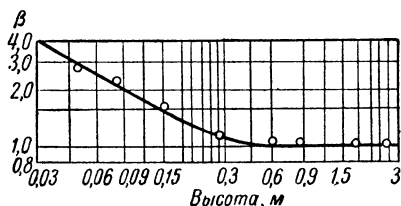


Рис. 6-2. Зависимость множителя β для вертикальных цилиндров от высоты цилиндра

В этой формуле

I — ток утечки;
 $U_{\text{н}}$ — напряжение постоянного тока;
 ω — круговая частота;
 C — емкость конденсатора;
 $\operatorname{tg} \delta$ — тангенс угла потерь и
 $U_{\text{эфф}}$ — эффективное значение составляющей напряжения переменного тока.

Полагая энергию равномерно выделяющейся по объему секции, для q найдем:

$$q = \frac{P}{\pi r_0^2 h} = \frac{IU_{\text{н}} + \omega C \operatorname{tg} \delta U_{\text{эфф}}^2}{\pi r_0^2 h} \quad (6-20)$$

где h — высота секции.

Подставляя значение q в уравнение (6-18), для ΔT найдем:

$$\Delta T = \left[\frac{P}{\pi \beta \gamma (d)^{0,75} h} \right]^{0,8} \quad (6-21)$$

Подставляя значение q в уравнение (6-15), для T_m найдем

$$T_m = T_0 + \Delta T + \frac{P}{2\pi h} \left(\frac{\ln r_2}{k_2} + \frac{k_2 - k_1}{k_1 k_2} \ln r_1 + \frac{1}{2k} - \frac{\ln r_0}{k_1} \right) \quad (6-22)$$

Уравнения (6-20), (6-21) и (6-22) позволяют по заданным электрическим и габаритным параметрам конденсатора и коэффициентам теплопроводности материалов секции, заливки и корпуса вычислить максимальную температуру внутри конденсатора.

Для конденсатора, имеющего конструкцию, изображенную на рис. 4-4, в, расчет максимальной температуры может быть упрощен. В этом случае теплоотвод в секции осуществляется от каждого витка по металлической фольге к металлической шайбе и дальше непосред-

ственно на корпус. Вследствие этого можно пренебречь перепадом температуры внутри секции и считать, что в установившемся режиме температура в ней во всех точках одинакова. Перепадом температуры в стенках металлического корпуса мы также можем пренебречь.

Расчет перепада температуры на поверхности цилиндрического корпуса такого конденсатора может быть выполнен по формуле (6-21), а вычисление максимальной температуры, до которой нагреется секция — по формуле:

$$T_m = T_0 + \Delta T = T_0 + \left[\frac{P}{\pi \beta \gamma (d)^{0.75} h} \right]^{0.8}. \quad (6-23)$$

Эта формула пригодна и для расчета максимальной температуры для конденсаторов с жидким электролитом в цилиндрических металлических корпусах, так как, вследствие облегченной конвекционной теплоотдачи от анода к стенкам корпуса, внутренним перепадом температуры можно в этом случае также пренебречь.

Если конденсаторы, в которых внутренним перепадом температуры можно пренебречь, имеют форму, отличную от цилиндрической, то, полагая максимальную температуру равной температуре поверхности корпуса, можно ее оценить по формуле:

$$T_m = T_0 + \frac{P}{\alpha s}, \quad (6-24)$$

где P вычисляется по формуле (6-19),

s — поверхность охлаждения корпуса и

α — коэффициент теплоотдачи, величина которого может быть принята равной $\alpha = 1 \cdot 10^{-3} \text{ вт/см}^2 \cdot \text{град.}$

§ 6-2. Примеры теплового расчета электролитических конденсаторов

Для вычисления максимальной температуры в конкретных случаях нужно установить величины коэффициентов теплопроводности k , k_1 и k_2 .

Для конденсаторов в алюминиевых корпусах можем принять $k_2 = 2,03 \text{ вт/см} \cdot \text{град.}$

Коэффициенты теплопроводности заливочных масс могут изменяться в довольно широких пределах. Обычно для заливки электролитических конденсаторов употребляются битумные массы, для которых $k_1 = 0,0014 \text{ вт/см} \cdot \text{град.}$ В случае, когда между секцией и стенками корпуса остается воздушный зазор, коэффициент теплопроводности может быть принят равным $k_1 = 0,00022 \text{ вт/см} \cdot \text{град.}$

Коэффициент теплопроводности материала секции алюминиевого конденсатора был измерен по методу Христиансена. Измерения производились на образцах, состоящих из слоев бумаги, пропитанной рабочим электролитом на основе этиленгликоля, проложенных алюминиевой фольгой. Температура поверхностей, прилегающих к образцу, равнялась соответственно 78°С и $47,5^\circ \text{С}$, т. е. условия измерения были близки к реальным условиям работы конденсатора. Для коэффициента теплопроводности в этих измерениях было определено значение $k = 0,003 \text{ вт/см} \cdot \text{град.}$

Пользуясь этими значениями коэффициентов теплопроводности, можно вычислить распределение температуры в конденсаторе.

Рассмотрим алюминиевый электролитический конденсатор емкостью $C = 10 \text{ мкф}$ на рабочее напряжение $U = 450 \text{ в.}$ Положим, что конденсатор размещается в корпусе с внешним диаметром $d = 25 \text{ мм}$ и высотой $H = 40 \text{ мм.}$

Вычислим рассеиваемую в конденсаторе мощность, полагая, что наибольший ток утечки при максимальной температуре $I \leq 1,35 \text{ ма}$, тангенс угла потерь при частоте 50 гц не превосходит 0,1 и амплитуда пульсации при этой частоте не превышает 10% от номинального напряжения. Вычисления произведем по формуле (6-19):

$$P = 1,35 \cdot 405 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 15 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1 \cdot \left(\frac{45}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0,55 + 0,47 = 1,02 \text{ вт.}^1$$

Произведем расчет максимальной температуры в секции конденсатора, полагая сначала, что конденсатор имеет конструкцию рис. 4-4, а или б и теплоотвод осуществляется только в радиальном направлении.

При высоте корпуса $H = 40 \text{ мм}$ высота секции может быть принята $h = 30 \text{ мм}$. В этом случае перепад температуры между стенкой корпуса и окружающей средой может быть вычислен по формуле (6-21).

При вертикальном расположении конденсатора

$$\Delta T = \left[\frac{1,02}{3,14 \cdot 3 \cdot 331 \cdot 10^{-6} (2,5)^{0,75} \cdot 3} \right]^{0,8} = 24,7^\circ \text{C}$$

(β определено из кривой рис. 6-2 для цилиндра высотой 0,04 м равным 3).

При горизонтальном расположении конденсатора

$$\Delta T = \left[\frac{1,02}{3,14 \cdot 346 \cdot 10^{-6} (2,5)^{0,75} \cdot 3} \right]^{0,8} = 57,4^\circ \text{C}$$

(β равно единице).

Вычислим максимальную температуру внутри секции конденсатора как в случае заполнения зазора между секцией и стенками корпуса заливочной массой, так и в том случае, когда зазор заполнен воздухом. Толщину стенок корпуса примем равной 0,5 мм и ширину зазора — 1,5 мм. Таким образом, необходимые для расчета величины будут иметь значения (см. рис. 6-1):

$$r_2 = 1,25 \text{ см}; \quad k = 0,003 \text{ вт/см} \cdot \text{град};$$

$$r_1 = 1,2 \text{ см}; \quad k_1 = 0,0014 \text{ вт/см} \cdot \text{град} \text{ (зазор залит заливочной массой);}$$

$$r_0 = 1,05 \text{ см}; \quad k_1 = 0,00022 \text{ вт/см} \cdot \text{град} \text{ (зазор заполнен воздухом);}$$

$$k_2 = 2,03 \text{ вт/см} \cdot \text{град}.$$

Разность температур $T_m - T_0$ будем вычислять по формуле (6-22).

Случай А. Зазор залит заливочной массой.

Для вертикального расположения конденсатора получим

$$T_m - T_0 = 24,7 + 14 = 38,7^\circ \text{C},$$

а для горизонтального расположения конденсатора

$$T_m - T_0 = 57,4 + 14 = 71,4^\circ \text{C}.$$

Случай Б. Зазор заполнен воздухом.

Для вертикального расположения конденсатора получим:

$$T_m - T_0 = 24,7 + 45 = 69,7^\circ \text{C},$$

а для горизонтального расположения конденсатора:

$$T_m - T_0 = 57,4 + 45 = 102,4^\circ \text{C}.$$

Полученные результаты показывают, что при температуре окружающей среды 70—85° С максимальная температура, устанавливающаяся в секции конденсатора в неблагоприятных условиях (горизонтальное расположение, зазор

¹ В расчете потерь от переменного тока для емкости принято значение $C = 15 \text{ мкф}$, так как обычный допуск по емкости для электролитических конденсаторов $\rightarrow 50\%$.

заполнен воздухом) достигает значений, превосходящих температуру варки рабочего электролита (130—140° С). В таких условиях конденсатор не сможет стабильно работать, параметры его будут быстро изменяться.

Следует, конечно, отметить, что вычисление максимальных температур в приведенных примерах производилось в предположении, что конденсатор имеет наибольшие допускаемые значения тока утечки, тангенса угла потерь и емкости. Практически такое сочетание характеристик мало вероятно, и если даже ток утечки достигает предельно допустимого значения, то при длительном пребывании конденсатора под напряжением он снижается до значительно меньших величин. Однако результат, полученный для горизонтального расположения конденсаторов, делает опасным применение их в принятых режимах.

Вместе с тем расчет указывает и пути конструктивных улучшений, обеспечивающих существенное повышение теплоотдачи. Из полученных данных видно, что условия теплоотвода сильно ухудшаются из-за наличия зазора между секцией и стенками корпуса, особенно в том случае, когда зазор заполнен воздухом. Устранение этого зазора путем подгонки диаметра секции к внутреннему диаметру корпуса и зиговки корпуса, в случае необходимости, после закладки секции в корпус, позволяет значительно понизить максимальную температуру в секции. В этом случае вычисление максимальной температуры по формуле (6-22) в предположении, что $r_1 = r_0$ и $k_1 = k$, даст для горизонтального расположения конденсатора:

$$T - T_0 = 57,4 + 10 = 67,4^\circ \text{С},$$

т. е. даже в самом неблагоприятном случае максимальная температура в секции при температуре окружающей среды до 70° С не будет превышать температуры варки рабочего электролита.

Наилучшей конструкцией, с точки зрения условий теплоотвода, является конструкция рис. 4-4, в. В этой конструкции, вследствие отсутствия внутреннего перепада температуры, максимальная температура в секции может быть принята равной температуре поверхности корпуса. В нашем примере, в соответствии с формулой (6-23) перепад температур на поверхности конденсатора будет равен:

$$\Delta T = T_m - T_0 = 24,7^\circ \text{С для вертикального расположения и}$$

$$\Delta T = T_m - T_0 = 57,4^\circ \text{С для горизонтального расположения.}$$

Проделанный расчет ясно указывает пути рационального конструирования малогабаритных конденсаторов с напряженным тепловым балансом.

В качестве другого характерного примера рассчитаем распределение температуры в сухом алюминиевом электролитическом конденсаторе большой емкости на низкое рабочее напряжение.

Рассмотрим конденсатор емкостью $C = 2000 \text{ мкф}$ на рабочее напряжение $U = 12 \text{ в}$. Положим, что конденсатор размещается в корпусе с диаметром $d = 32 \text{ мм}$ и высотой $H = 60 \text{ мм}$.

Вычислим мощность, рассеиваемую в конденсаторе, полагая, что ток утечки при максимальной температуре $I \leq 4,5 \text{ ма}$, тангенс угла потерь при частоте 50 гц не выше 0,3 и амплитуда пульсации при этой частоте не должна превышать 6% от номинального напряжения:

$$P = 4,5 \cdot 11,28 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 2000 \cdot 10^{-6} \cdot 0,3 \cdot \left(\frac{0,72}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0,05 + 0,074 = 0,124 \text{ вт.}$$

Произведем расчет максимальной температуры для наиболее неблагоприятного случая, полагая, что конструкция соответствует 4-4, а (радиальный теплоотвод), конденсатор расположен горизонтально и зазор между секцией и корпусом не залит.

При высоте корпуса $H = 60 \text{ мм}$ высота секции $h = 50 \text{ мм}$. Перепад температуры между корпусом и окружающей средой

$$\Delta T = \left[\frac{0,124}{3,14 \cdot 346 \cdot 10^{-6} \cdot (3,2)^{0,75} \cdot 5} \right]^{0,8} = 6,3^\circ \text{С.}$$

Толщину стенок корпуса примем равной 0,5 мм и ширину зазора 1,5 мм; для радиусов r_2 , r_1 и r_0 определим значения: $r_2 = 1,6$ см; $r_1 = 1,55$ см и $r_0 = 1,4$ см. Коэффициенты теплопроводности имеют те же значения, что и в предыдущем примере.

Тогда

$$T_m - T_0 = 6,3 + 2,5 = 8,8^\circ \text{C}.$$

Полученный результат показывает, что конденсаторы на низкие рабочие напряжения по тепловому режиму находятся в несравненно более легких условиях, чем конденсаторы на высокие рабочие напряжения.

С точки зрения теплового баланса габариты этих электролитических конденсаторов могли бы быть значительно уменьшены.

Однако расчеты температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь, приведенные в предыдущей главе, показывают, что увеличение емкости на единицу поверхности фольги ухудшает эти характеристики.

Вследствие этого уменьшение габаритов конденсаторов на низкие рабочие напряжения, в отличие от конденсаторов на высокие рабочие напряжения, лимитируется не перегревом, а необходимостью сохранить приемлемые характеристики в диапазоне рабочих температур и частот.

Рассчитаем теперь сухой танталовый электролитический конденсатор.

Выберем в качестве примера конденсатор емкостью $C = 50$ мкф на рабочее напряжение $U = 60$ в. Габариты такого конденсатора определяются диаметром $d = 14$ мм и высотой $H = 46$ мм.

При наибольшей рабочей температуре, равной 100°C , ток утечки у такого конденсатора не превосходит $I \leq 1,05$ ма, тангенс угла потерь при частоте 50 гц не больше 0,05 и амплитуда пульсации при этой частоте не должна превышать 20% от номинального напряжения.

Соответственно этому наибольшая рассеиваемая мощность:

$$P = 1,05 \cdot 48 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 75 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \left(\frac{12}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0,05 + 0,085 = 0,135 \text{ вт}.$$

При расчете танталовых конденсаторов следует учитывать, что они имеют конструкцию согласно рис. 4-4, б, без зазора между секцией и корпусом, так как секция подгоняется по размерам корпуса, а загибка корпуса производится после установки секции в корпус.

Вычислим перепад температуры на поверхности корпуса для горизонтального расположения конденсатора, приняв высоту секции $h = 26$ мм:

$$\Delta T = \left[\frac{0,135}{3,14 \cdot 346 \cdot 10^{-6} \cdot (1,4)^{0,75} \cdot 2,6} \right]^{0,8} = 18^\circ \text{C}.$$

Толщину стенок корпуса примем равной 0,5 мм, и поскольку ширина зазора между секцией и корпусом равна нулю, $r_1 = r_2$ и $k_1 = k$. Для радиусов r_2 и r_0 определим значения: $r_2 = 0,7$ см и $r_0 = 0,65$ см. Будем считать, что коэффициенты теплопроводности k и k_1 имеют те же значения, что и в предыдущих примерах. Тогда:

$$T_m - T_0 = 18 + 1,3 = 19,3^\circ \text{C}.$$

Из этого расчета следует, что сухие танталовые электролитические конденсаторы по тепловому балансу не перегружены и имеют известные резервы.

В заключение произведем приближенный тепловой расчет объемно-пористого танталового электролитического конденсатора, изображенного на рис. 4-2.

Рассмотрим конденсатор емкостью $C = 100$ мкф на номинальное напряжение $U = 90$ в. Размеры такого конденсатора равны: $D = 24$ мм, $d = 18,6$ мм, $H = 12$ мм и $h = 7$ мм. При максимальной рабочей температуре (155°C) напряжение на конденсаторе не должно превышать 50 в, при этом ток утечки $I \leq 0,5$ ма. Допускаемая амплитуда пульсации при частоте 50 гц — не более 5% от величины напряжения постоянного тока и тангенса угла потерь при этой частоте — не более 0,15.

По этим данным можно вычислить по формуле (6-19) мощность, рассеиваемую в конденсаторе:

$$P = 0,5 \cdot 47,5 \cdot 10^{-3} + 314 \cdot 150 \cdot 10^{-6} \cdot 0,15 \cdot \left(\frac{2,5}{\sqrt{2}} \right)^2 = 0,024 + 0,22 = 0,244 \text{ вт.}$$

Полная поверхность конденсатора, вычисленная по его размерам, $s = 15 \text{ см}^2$. Максимальный перепад температуры на поверхности, определенный по формуле (6-24)

$$T_m - T_0 = \frac{0,244}{1 \cdot 10^{-3} \cdot 15} = 16,2^\circ \text{C.}$$

Этот расчет показывает, что при заданных габаритах в допускаемых режимах в конденсаторе не возникает опасных перегревов.

Расчет оксидно-полупроводниковых конденсаторов, в которых также можно пренебречь внутренним перепадом температуры, может производиться по формулам (6-23) или (6-24). Поскольку конденсаторы этого типа изготавливаются на низкие рабочие напряжения, тепловыделение в них очень мало и опасных перегревов не возникает.

АЛЮМИНИЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТРЕБОВАНИЯ К НИМ

§ 7-1. Технические требования к материалам, применяемым в производстве алюминиевых электролитических конденсаторов

Применение сырьевых материалов надлежащей чистоты является в производстве электролитических конденсаторов главным условием получения продукции хорошего качества.

Наиболее жесткие требования должны предъявляться к алюминию, из которого изготовляют аноды электролитических конденсаторов.

Так как в электролитическом конденсаторе диэлектриком служит слой окиси алюминия, образующийся на аноде, то присутствие в последнем других металлов, не дающих при соединении с кислородом диэлектрических окислов, создает в изоляции конденсатора проводящие мостики, по которым замыкается ток.

Наличие посторонних металлических включений в алюминиевых анодах опасно еще и потому, что приводит к появлению в электролитической среде микроэлементов, вызывающих коррозионное разрушение анода.

Как показали исследования А. А. Петровского [Л. 61], наиболее опасным является присутствие железа в анодном алюминии. Другими примесями, понижающими стойкость алюминия к коррозии, являются кремний и медь.

Влияние примесей железа в анодном алюминии на скорость формовки исследовали В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтер [Л. 2]. На рис. 7-1 показана полученная этими авторами зависимость скорости формовки от содержания железа в анодном алюминии. Как видно из рисунка, при увеличении содержания железа скорость формовки резко убывает, и когда содержание железа в алюминии достигает 1%, формовка практически прекращается.

Мюррисет (G. Murriset) [Л. 62] приводит в своей работе данные о влиянии на ток утечки образцов формованной фольги примесей железа, меди и цинка. В рафинированный металл, содержащий 99,99%

алюминия, и в металл, содержащий 99,85% алюминия, вводилась медь в количествах от 0,0007 до 0,102%, железо в количествах от 0,0032 до 0,1% и цинк в количествах от 4,82 до 4,87%.

Во всех случаях повышение содержания примесей приводило к возрастанию тока утечки. Резкое возрастание тока утечки наблюдалось при повышении содержания железа выше 0,02%. Добавка цинка при наличии в алюминии примесей других металлов ухудшала формовку металла.

Присутствие посторонних металлических примесей в анодном алюминии, даже в незначительных количествах, резко отражается и на качестве готовых конденсаторов, приводя к увеличению токов утечки и сокращению срока службы. Вследствие этого для изготовления анодов электролитических конденсаторов следует применять весьма чистый алюминий.

На рис. 7-2 приведен характер зависимости тока утечки от температуры для конденсаторов с анодами из алюминия с различным содержанием примесей.

Если в недалеком прошлом для анодов применялась фольга с содержанием алюминия не менее 99,85%, то в настоящее время материалом такой чистоты уже не удовлетворяются.

В производственной практике для конденсаторов широкого применения используется алюминиевая фольга с содержанием алюминия не менее 99,95% и примесей не более: железа — 0,02%, кремния — 0,02% и меди — 0,01%. Для наиболее ответственных типов конденсаторов применяется фольга с содержанием алюминия не менее 99,99%.

Помимо посторонних примесей, на качество конденсаторов существенным образом влияет состояние поверхности фольги, используемой для изготовления анодов.

Присутствие на поверхности фольги загрязнений в виде углерода (появившегося в результате обугливания при отжиге остатков смазки), жиров и масел, окалины и др., а также механических дефектов в виде

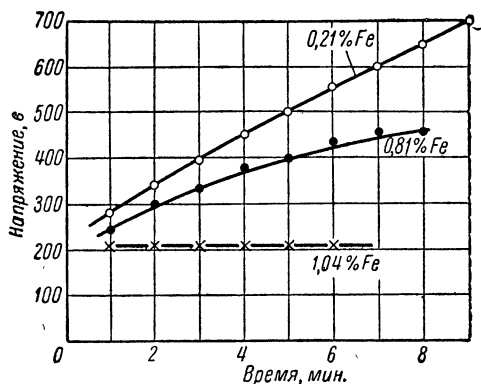


Рис. 7-1. Зависимость скорости формовки от содержания железа в алюминии

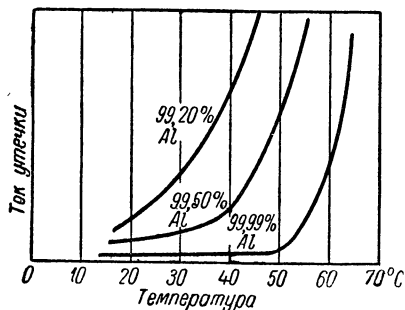


Рис. 7-2. Зависимость тока утечки от температуры для конденсаторов с анодами из алюминия с различным содержанием примесей

царапин, рванин и расслоений, затрудняет очистку фольги перед формовкой и снижает электрические характеристики конденсаторов.

Соответственно этому требуется, чтобы поверхность фольги была гладкой, тщательно очищенной от всех упомянутых загрязнений и свободной от механических дефектов.

Для изготовления анодов сухих электролитических конденсаторов применяется фольга толщиной 0,05, 0,1 и 0,12 мм с допуском по толщине $\pm 10\%$.

К алюминию, используемому для изготовления катодов в сухих электролитических конденсаторах, предъявляются значительно менее жесткие требования.

Для изготовления катодов может применяться фольга с содержанием алюминия 99,6% толщиной от 7,5 до 16 мк.

Катодная фольга также должна иметь гладкую поверхность, свободную от загрязнений металлической пылью, химическими веществами, углеродом и остатками смазки.

Для катодов сухих электролитических конденсаторов на низкие рабочие напряжения (до 30—50 в) чрезвычайно существенным является отсутствие на катодной фольге естественных оксидных слоев, сравнимых по толщине с формируемым на аноде диэлектриком.

Наличие на катоде таких оксидных слоев приводит к значительному уменьшению емкости и в некоторых случаях к увеличенному значению тангенса угла потерь конденсаторов.

Соответственно этому для катодов конденсаторов на низкие рабочие напряжения часто применяют фольгу высокой чистоты (с содержанием алюминия до 99,99%) или свинцово-оловянную фольгу, на которой не образуется диэлектрического оксидного слоя.

К применяемым для приготовления формовочных и рабочих электролитов реактивам и растворителям, как-то: борной кислоте (H_3BO_3), буре ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), пентабрату аммония $[(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 8H_2O]$, гидроокиси аммония (NH_4OH), этиленгликолю $[C_2H_4(OH)_2]$, этиловому спирту (C_2H_5OH), воде и другим предъявляются весьма высокие требования по отсутствию загрязняющих примесей.

Наиболее вредными примесями в электролитах являются ионы Cl' , SO_4'' и тяжелые металлы.

Ион Cl' , являясь анионом, при электролизе достигает анода и, соединяясь с алюминием, образует $AlCl_3$. Если поверхность алюминия покрыта слоем окиси алюминия, то ионы хлора в присутствии воды разрушают оксидное покрытие и достигают металлического алюминия, вступая с ним в соединение.

О присутствии ионов хлора в электролитах можно судить по появлению коррозионных разрушений в виде групп черных точек на анодах при прохождении тока через формовочную ванну или, в готовых конденсаторах, при включении их на более или менее длительное время под напряжение. При значительном содержании хлора в электролитах разрушение охватывает всю поверхность анода, приводит к появлению сквозных отверстий в фольге, переяданию анодных выводов конденсаторов и иногда к полному разрушению анода,

Влияние примесей хлора на ход первичной формовки было исследовано В. Т. Ренне и Л. Г. Шляхтером [Л. 2]. На рис. 7-3 приведена зависимость скорости формовки от содержания ионов хлора в электролите, полученная этими авторами. Как видно из этого рисунка, при содержании хлора в 0,003% формовка практически прекращается.

При формовке через ванну проходят значительные токи; поэтому электролит в ванне с течением времени постепенно освобождается от легко диссоциирующих соединений хлора.

Если в свежеприготовленном формовочном электролите оказалось некоторое незначительное количество ионов хлора, то после прохождения через ванну достаточного количества электричества ванна может очиститься от хлора и начать нормально работать.

Такой процесс электрической очистки свежеприготовленных формовочных электролитов применяется в производстве электролитических конденсаторов и носит название «расформовки» ванн.

Гораздо опаснее присутствие ионов хлора в рабочих электролитах. Хлор, попадающий в конденсатор с рабочим электролитом, целиком расходуется с течением времени на соединение с анодом. Исследования, проведенные Г. Д. Николаевой, показали, что присутствие ионов хлора в количестве 0,0005% в борной кислоте, использованной для приготовления рабочего электролита, сокращает срок службы конденсаторов в десятки раз по сравнению со сроком службы конденсаторов, для которых рабочий электролит приготовлялся из борной кислоты, содержащей ионов хлора меньше 0,0001%.

Присутствие в электролитах ионов $\text{SO}_4^{''}$ вредно потому, что эти ионы, также являясь анионами, поступая при прохождении тока к аноду, образуют на поверхности последнего пористый проводящий слой окиси алюминия.

Загрязнение реактивов, применяемых для изготовления формовочных и рабочих электролитов, тяжелыми металлами, как показали исследования Г. Д. Николаевой, в ряде случаев приводит к понижению потенциала искрения, осаждению металлов или их соединений на аноде, нарушению нормального хода формовки и уменьшению срока службы конденсаторов.

Соответственно результатам этих исследований в реактивах, применяемых для изготовления формовочных и рабочих электролитов, допускается весьма незначительное содержание примесей хлора, $\text{SO}_4^{''}$ и металлов.

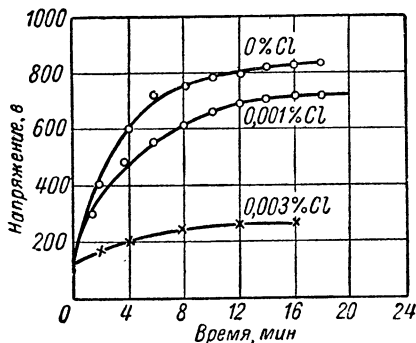


Рис. 7-3. Зависимость скорости формовки от содержания хлора в электролите

Так, например, для борной кислоты, применяемой в производстве электролитических конденсаторов, установлены следующие максимально допускаемые количества примесей:

хлоридов (Cl)	0,0001%
сульфатов (SO ₄)	0,0005%
фосфатов (PO ₄)	0,001%
кальция (Ca)	0,005%
тяжелых металлов сероводородной группы (Pb)	0,0005%
железа (Fe)	0,0005%
мышьяка (As)	0,0002%
веществ нелетучих при обработке фтористоводородной кислотой	0,05%

Раствор борной кислоты в дистиллированной воде, насыщенный при комнатной температуре, должен быть прозрачным, без механических взвесей, мути, опалесценции или каких-либо веществ, придающих ему хотя бы слабую окраску.

Аналогичные условия предъявляются к буре, пентаборату аммония, аммиаку и другим реактивам, применяемым для приготовления формовочных и рабочих электролитов.

Требования к этиленгликолю, который используется для приготовления рабочих электролитов, еще сложнее. Здесь, наряду с недостаточностью вредных химических загрязнений, приходится добиваться постоянства его состава по содержанию воды, летучих примесей и полигликолей.

Незначительные отклонения в содержании этих компонентов часто ведут к изменению характеристик конденсаторов и в особенности их морозостойкости, поскольку эти вещества в этиленгликоле влияют на напряжение искрения и температурную зависимость вязкости и электропроводности рабочих электролитов. В соответствии с этим для этиленгликоля необходимо постоянство состава, которое в большинстве случаев контролируют фракционной разгонкой.

В настоящее время этиленгликоль для производства электролитических конденсаторов должен отвечать следующим условиям:

Удельный вес	от 1,09 до 1,110
Хлор не более	0,0001%
Сульфаты не более	0,0005%
Железо » »	0,0005%
Зольность »	0,003%

При этом он должен быть прозрачным и бесцветным или иметь слегка желтоватый цвет. Не допускается муть или осадок.

По фракционному составу этиленгликоль должен удовлетворять следующим требованиям:

Начало кипения не ниже 100° С
Фракция 100—150° С не более 2% весовых
Фракция 150—220° С не менее 95% »
Остаток не более 3% весовых

Существенно отметить, что в этиленгликоле часто наряду с небольшим содержанием ионов хлора присутствует связанный хлор, входящий в состав сложных органических молекул. Исследования

Т. Д. Николаевой и П. В. Усачева показали, что связанный хлор в этиленгликоле при нагревании последнего, особенно в щелочной среде (например при доливании аммиака), отщепляется и переходит в ионное состояние.

При варке рабочих электролитов этиленгликоль всегда нагревается и в него добавляется аммиак; поэтому становится возможным переход связанного хлора в ионное состояние. Такие переходы возможны также и в самом рабочем электролите в готовых конденсаторах при эксплуатации их в условиях повышенной температуры окружающей среды.

Вследствие этого в этиленгликоле необходимо контролировать как содержание ионов хлора, так и связанного хлора.

Поскольку возможен переход связанного хлора в ионное состояние, суммарное содержание хлора в этиленгликоле не должно превышать 0,0001 %.

Аналогичные требования должны предъявляться к этиловому спирту и другим органическим растворителям, применяемым для приготовления рабочих электролитов.

Существенную роль в производстве электролитических конденсаторов играет вода.

Вода применяется как для составления формовочных электролитов и рабочих электролитов в электролитических конденсаторах с жидким электролитом, так и для всевозможных отмывок анодной фольги и деталей электролитических конденсаторов. Вследствие этого к чистоте воды предъявляют весьма серьезные требования; прежде всего в воде не допускается присутствия даже следов хлоридов и сульфатов.

Достаточно чистая вода для производства электролитических конденсаторов приготавлилась однократной или двукратной дистилляцией. В настоящее время в промышленном производстве применяется более дешевый способ очистки воды в ионнообменных установках.

Надежный контроль за химической чистотой воды осуществляется измерением ее удельного сопротивления. Вода, применяемая для приготовления формовочных и рабочих электролитов, должна иметь удельное сопротивление при $+ 20^{\circ} \text{C}$ не ниже 500 000 $\text{ом} \cdot \text{см}$. Вода с удельным сопротивлением в пределах от 150 000 до 500 000 $\text{ом} \cdot \text{см}$ может быть использована для отмывок анодов и деталей электролитических конденсаторов.

В качестве волокнистых прокладок, пропитанных рабочим электролитом, в сухих электролитических конденсаторах употребляются специальные сорта бумаги и хлопчатобумажной ткани. К этим материалам также предъявляются жесткие требования по содержанию загрязняющих примесей и в особенности ионов хлора и SO_4 . Обычно требуют, чтобы количество хлоридов в пересчете на Cl' , экстрагируемое из бумаги кипячением в разведенной 1 : 9 химически чистой азотной кислоте, не превышало 0,003 %, а количество сульфатов в пересчете на SO_4 , экстрагируемое кипячением в дистиллированной воде, не превышало 0,005 %.

Кроме того, зольность бумаги должна быть не более 0,5%, водная вытяжка бумаги должна быть нейтральна, содержание железа в виде металла и солей не должно превышать 0,025% и содержание меди в виде металла и солей не должно превышать 0,005%. Не допускается присутствие водорастворимых солей других тяжелых металлов.

В связи с переходом на анодный алюминий повышенной чистоты (до 99,99%) и повышением чистоты химических реактивов и растворителей — прокладочные материалы, пропитываемые рабочим электролитом, становятся главным источником опасных загрязнений в электролитическом конденсаторе.

Указанные выше предельно допустимые содержания хлоридов, сульфатов и металлов не совместимы с достигнутым уровнем чистоты других материалов, применяемых в производстве электролитических конденсаторов. Вследствие этого первоочередной задачей является снижение по крайней мере на порядок содержания загрязняющих примесей в бумаге и других прокладочных материалах.

Чрезвычайно важное значение имеет проницаемость прокладки для рабочего электролита. Это свойство прокладочного материала лучше всего может быть характеризовано рассмотренным в пятой главе коэффициентом φ . Однако вследствие отсутствия достаточно простого метода измерения коэффициента φ проницаемость прокладочной бумаги обычно контролируют по другим характеристикам, только косвенно определяющим эту величину; такими характеристиками являются удельный объемный вес и впитываемость по Клемму.

Технические условия устанавливают для прокладочной бумаги удельный объемный вес не более 0,7; 0,6 и 0,55 г/см³ при толщине 30, 60 и 100 мк соответственно; впитываемость по Клемму, определяемую по высоте подъема смеси дистиллированной воды с глицерином, имеющей плотность 1,225 г/см³, за 16 ч, не менее 20 мм для бумаги толщиной 25—30 мк, 50 мм для бумаги 50—60 мк и 80 мм — толщиной 80—100 мк.

Для такой бумаги коэффициент φ имеет значение 25—30. Однако недостаточность косвенных определений проницаемости прокладочного материала явствует из того, что удельный объемный вес и впитываемость по Клемму характеризуют проницаемость прокладочного материала только при определенной его структуре.

Так, например, ткани, употребляемые для прокладок в сухих электролитических конденсаторах (перкаль, батист, вольта), лишенные мицеллярной структуры, характерной для бумаги, имеют коэффициент φ в пределах 5—10 при нулевой или очень малой впитываемости по Клемму.

Вследствие этого для получения прямого представления о проницаемости прокладочного материала следует производить измерения коэффициента φ , отдавая предпочтение материалам с меньшим значением этого коэффициента.

Как было показано в четвертой главе, удельный объем сухого электролитического конденсатора прямо пропорционален напряжению формовки и суммарной толщине анода, катода и прокладки. Соответственно этому для конденсатора на каждое заданное рабочее напряже-

ние следует выбирать прокладку минимальной толщины, обеспечивающей отсутствие короткого замыкания и пробоев при эксплуатации.

Это обстоятельство диктует необходимость иметь прокладочные материалы с различной толщиной слоя.

Существующий сортамент предусматривает прокладочную бумагу трех толщин: 25—30 *мк*, 50—60 *мк* и 80—100 *мк*.

Ткани — перкаль, батист и вольта, пригодные для изготовления прокладок, выпускаются толщиной 110—120 *мк*, шелк — 40 *мк*.

В связи с разработками малогабаритных конденсаторов на низкие рабочие напряжения возникла необходимость в более тонких прокладочных материалах. Вследствие этого в производстве электролитических конденсаторов начала применяться некаландрированная конденсаторная бумага толщиной 12—13 *мк* с удельным объемным весом около 1 *г/см³*. Однако повышенный удельный объемный вес этой бумаги затрудняет ее пропитку рабочим электролитом.

Это обстоятельство выдвигает задачу разработки тонких (около 10 *мк*) прокладочных бумаг с малым удельным объемным весом и высокой впитываемостью.

К бумаге, применяемой для обертки секций, изготовления изоляционных шайб, уплотняющих тампонов и т. п., по допускаемому содержанию загрязняющих примесей должны быть предъявлены такие же требования, как и к бумаге для прокладок.

Впитываемость бумаги, применяемой для этой цели, должна быть минимальной.

К резиновым деталям, соприкасающимся с рабочим электролитом (изоляционным втулкам, прокладкам, клапанам), должны также предъявляться жесткие требования по содержанию ионов хлора и $\text{SO}_4^{''}$.

Обычно резиновые детали очищают перед употреблением многократным кратковременным кипячением в чистой воде или слабых растворах буры и аммиака. Смена растворов прекращается, и детали считаются пригодными для употребления, если после очередного кипячения в растворе содержится меньше 0,0003% иона хлора и меньше 0,001% иона $\text{SO}_4^{''}$.

§ 7-2. Основные методы быстрого контроля сырьевых материалов и полуфабрикатов в производстве электролитических конденсаторов

Как видно из требований к сырьевым материалам, приведенным в предыдущем параграфе, в производстве электролитических конденсаторов постоянно приходится сталкиваться с необходимостью быстрого и достаточно точного контроля на присутствие ионов хлора и $\text{SO}_4^{''}$.

Наиболее распространенным методом определения содержания хлоридов и сульфатов в растворах является метод сравнения помутнения (опалесценции) в испытуемом растворе и стандартном растворе, содержащем известное количество Cl' или $\text{SO}_4^{''}$, при добавлении в сравниваемые растворы азотнокислого серебра для испытания на хлор, или хлористого бария для испытания на $\text{SO}_4^{''}$.

При проведении проверочных испытаний на присутствие иона хлора пользуются исходным раствором, содержащим 100 мг Cl' в 1 л раствора. Для приготовления такого раствора 0,165 г химически чистого хлористого натрия, предварительно высушенного при 200—250° С, растворяют в 1 л чистой дистиллированной воды. Разведением этого исходного раствора готовят рабочие стандартные растворы нужной концентрации, которые и употребляют для сравнения с испытуемыми растворами.

Так, например, при проверке борной кислоты, буры, боратов аммония и других реактивов испытуемый раствор готовится кипячением в 20 мл чистой дистиллированной воды точно взвешенной навески в 10 г испытуемого реактива. При кипячении колба с препаратом накрывается воронкой. После охлаждения раствор фильтруется через бумажный фильтр, тщательно промытый разбавленной азотной кислотой (1 : 9), а затем горячей водой.

Поскольку в реактивах, применяемых для приготовления формовочных и рабочих электролитов, допускается не более 0,0001% Cl' , приготовленный раствор должен содержать не более 0,5 мг Cl' в 1 л раствора. Для сравнения должен быть приготовлен стандартный раствор, содержащий ровно 0,5 мг Cl' в 1 л. Такой раствор может быть получен, если 5 мл исходного раствора залить в литровую колбу и долить водой до метки.

Для сравнения пользуются двумя одинаковыми пробирками, в одну из которых помещают 5—7 мл испытуемого раствора, а в другую — такое же количество стандартного раствора. В каждую пробирку добавляют 3—4 капли азотной кислоты (уд. вес 1,15) и 3—4 капли 5% раствора азотнокислого серебра.

Через несколько минут производят сравнение опалесценции в обеих пробирках. Сравнение опалесценции удобно производить, располагая пробирки на черном фоне при боковом освещении. Если опалесценция в пробирке с испытуемым раствором не будет интенсивнее опалесценции в пробирке со стандартным раствором, то испытанный реактив содержит не более 0,0001% Cl' .

Проверка этиленгликоля и других растворителей на содержание хлора производится следующим образом. Так как в этих веществах также допускается не более 0,0001% Cl' , то растворители должны содержать не более 1 мг Cl' в 1 л. Вследствие этого для сопоставления опалесценции должен применяться стандартный раствор, содержащий 1 мг Cl' в 1 л. Такой раствор получают доливанием 10 мл исходного раствора до 1 л чистой дистиллированной водой.

Для перевода слабосвязанного хлора в ионное состояние в пробирку с этиленгликолем и в пробирку со стандартным раствором приливают по 1 мл 20% раствора аммиака, не содержащего хлор-иона; смесь взбалтывают и нагревают в течение 15—20 мин на водяной бане при 70—80° С. После этого определение содержания хлора производится, как для растворов реактивов.

При проверке бумаги и тканей, используемых в качестве прокладок в сухих электролитических конденсаторах, испытуемый раствор обычно готовится кипячением 5 г воздушно-сухой мелко наре-

занной бумаги или ткани в 100 мл разведенной в отношении 1 : 9 химически чистой азотной кислоты. Кипячение производится в колбе, покрытой воронкой, при непрерывном помешивании. После охлаждения раствор фильтруют через тщательно промытый бумажный фильтр.

Поскольку в прокладочных материалах допускается не более 0,003% Cl' , то полученный раствор должен содержать не более 1,5 мг Cl' в 1 л раствора. Для получения стандартного раствора, содержащего 1,5 мг Cl' в 1 л, 15 мл исходного раствора, содержащего 100 мг Cl' в 1 л, доливают в литровой колбе до метки чистой дистиллированной водой. В дальнейшем сравнение опалесценции в испытуемом и стандартном растворе при добавлении азотнокислого серебра производится так же, как и при испытании реактивов и растворителей.

Проверка электролитов из формовочных ванн, а также рабочих электролитов для электролитических конденсаторов с жидким электролитом, производится по этому же методу. Испытуемые растворы приготавливаются тщательной фильтрацией проб, отобранных из формовочных ванн и варочных баков. Обычно в электролитах допускают не более 0,0001% Cl' . Соответственно этому стандартный раствор приготавливается добавлением к 10 мл исходного раствора, содержащего 100 мг Cl' в 1 л, чистой дистиллированной воды до одного литра.

Следует указать, что в тех случаях, когда испытуемые растворы имеют некоторую окраску, что часто наблюдается после кипячения прокладочной бумаги, цвет растворов в сравниваемых пробирках уравнивают добавлением в них по несколько капель специального красителя.

При проведении проверочных испытаний на присутствие иона SO_4'' пользуются исходным раствором, содержащим 100 мг SO_4'' в 1 л раствора. Для приготовления такого раствора 0,1813 г химически чистого сернистого калия, предварительно высушенного при температуре 200° С, растворяют в 1 л чистой дистиллированной воды. Разведением этого исходного раствора приготавливают рабочие стандартные растворы нужной концентрации.

Методику проверки на содержание иона SO_4'' поясним на примере испытания реактивов, применяемых для приготовления формовочных и рабочих электролитов.

Для испытания применяется тот же раствор, что и при проверке на Cl' , полученный кипячением 10 мг реактива в 20 мл чистой дистиллированной воды.

Поскольку обычно в этих реактивах допускается не более 0,0005% SO_4'' , приготовленный для испытаний раствор должен содержать не более 2,5 мг SO_4'' в 1 л. Соответственно этому стандартный раствор, содержащий 2,5 мг SO_4'' в 1 л, приготавливается добавлением к 25 мл исходного раствора дистиллированной воды до 1 л.

Для сравнения также пользуются двумя одинаковыми пробирками, в одну из которых помещают 5—7 мл испытуемого раствора, в другую — такое же количество стандартного раствора. В каждую пробирку добавляют 4—5 капель ледяной уксусной кислоты или 2 капли

химически чистой соляной кислоты с удельным весом 1,15, 3—4 капли 5% раствора хлористого бария и растворы в обеих пробирках доводят до кипения. Если появившееся через 20—30 мин помутнение в пробирке с испытуемым раствором не превосходит по интенсивности помутнения в пробирке со стандартным раствором, то испытанный реактив содержит не более 0,0005% $\text{SO}_4^{''}$.

Проверка растворителей, прокладочных материалов и электролитов на содержание $\text{SO}_4^{''}$ производится по такой же методике, причем для каждой такой проверки устанавливается концентрация по $\text{SO}_4^{''}$ стандартного раствора, соответственно максимально допускаемому содержанию $\text{SO}_4^{''}$ в испытуемом растворе.

Помимо химической проверки на содержание хлоридов и сульфатов, в практике производства электролитических конденсаторов постоянно приходится контролировать электролитические растворы по величине удельного сопротивления. Такой контроль применяется при определении чистоты воды, при проверке формовочных электролитов, а также при проверке рабочих электролитов.

Для измерения удельного сопротивления растворов употребляются плоские платиновые электроды, впаянные в стеклянный сосуд. На рис. 7-4 схематически изображен сосуд, обычно применяемый для измерения удельного сопротивления электролитов.

При определении удельного сопротивления раствора пользуются соотношением:

$$R = \rho \frac{l}{s} = \rho k, \quad (7-1)$$

где R — измеренное сопротивление раствора в сосуде;

ρ — удельное сопротивление раствора и $k = \frac{l}{s}$ — постоянная сосуда, определяющаяся размерами электродов и расстоянием между ними.

Для того чтобы определить из уравнения (7-1) удельное сопротивление раствора, нужно знать постоянную сосуда $k = \frac{l}{s}$. Постоянная сосуда k определяется измерением сопротивления сосуда, заполненного эталонным раствором, с известным удельным сопротивлением. В этом случае постоянная k определяется по формуле:

$$k = \frac{R_0}{\rho_0}, \quad (7-2)$$

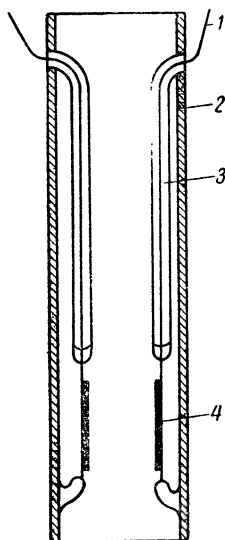


Рис. 7-4. Сосуд с платиновыми электродами для измерения удельного сопротивления электролитов

1 — медная проволока;
2 — стеклянный цилиндр;
3 — стеклянная трубка;
4 — электрод платиновый

где

R_0 — сопротивление сосуда, заполненного эталонным раствором и ρ_0 — удельное сопротивление эталонного раствора.

В качестве эталонного раствора обычно применяется 0,01 N раствор химически чистого хлористого калия.

Зависимость удельного сопротивления 0,01 N раствора хлористого калия от температуры приведена на рис. 7-5.

Для определения постоянной k тщательно промытый и высушенный сосуд с электродами погружается в стакан с эталонным раствором так, чтобы пространство между электродами было заполнено раствором. Температура эталонного раствора измеряется с возможно большей точностью при помощи ртутного термометра. Сопротивление раствора R_0 измеряется на мосте переменного тока звуковой частоты. Удельное сопротивление ρ_0 эталонного раствора устанавливается по кривой рис. 7-5. Пользуясь формулой (7-2), по значениям R_0 и ρ_0 можно определить постоянную сосуда k .

После того как определена постоянная k , промытый и высушенный сосуд погружают в стакан с исследуемым раствором и на том же мосте измеряют сопротивление раствора R . Удельное сопротивление раствора:

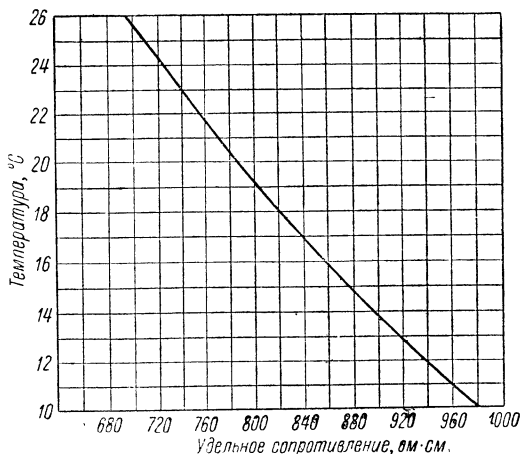


Рис. 7-5. Зависимость удельного сопротивления 0,01 N раствора хлористого калия от температуры

$$\rho = \frac{R}{k}.$$

При измерении удельного сопротивления вязких рабочих электролитов измерительный сосуд с электродами следует погружать в электролит, нагретый до температуры, при которой он становится жидким, и производить измерения после доведения электролита до нужной температуры.

Для изъятия сосуда с электродами из электролита после измерения, электролит снова нужно довести нагреванием до жидкого состояния.

Третьим видом испытаний, с которыми постоянно приходится встречаться в производстве электролитических конденсаторов, является определение концентрации водородных ионов (рН) рабочих электролитов.

Так как рабочие электролиты пригодны для применения, если их

pH лежит в определенных, довольно широких пределах, то в производственной практике не возникает задачи очень точного измерения pH.

Обычно контроль величины pH рабочих электролитов производится колориметрическим методом [Л. 63]. При этом величина pH устанавливается либо путем сравнения окраски испытуемого раствора с окраской буферного раствора при добавлении определенного индикатора, либо по интенсивности окраски испытуемого раствора при добавлении в него одноцветного индикатора.

Для определения pH при помощи буфера применяют ряд буферных растворов, обладающих постоянным pH.

Для перекрытия интервала pH, в котором приходится производить измерения при контроле рабочих электролитов, в качестве буферных растворов могут быть использованы, например, следующие смеси:

pH от 2,2 до 3,8 — смесь $C_6H_4(CO_2Na)_2 + HCl$
 pH от 4,0 до 6,2 — смесь $C_6H_4(CO_2Na)_2 + NaOH$
 pH от 6,8 до 8,0 — смесь $KH_2PO_4 + NaOH$

Изменением соотношения составных частей каждой смеси можно получить ряд растворов с различными pH, отличающимися на 0,2 один от другого.

В качестве индикаторов для определения pH методом сравнения с буфером может быть применен следующий ряд веществ:

Название	Предел pH	Концентрация, %	Изменение окраски (кислая—основная)
Тимоловый синий	1,2—2,8	0,04	красная—желтая
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	0,04	желтая—синяя
Метиловый красный	4,4—6,0	0,02	красная—желтая
Бромтимоловый синий	6,0—6,7	0,04	желтая—синяя
Крезоловый красный	7,2—8,8	0,02	желтая—синяя

Зная пределы, в которых должно лежать значение pH испытуемого электролита, выбирают ряд буферных смесей и индикатор.

Добавляя одинаковые количества индикатора как в буферной раствор, так и в испытуемый электролит и сравнивая их окраски, определяют, окраске какого буфера соответствует окраска испытуемого электролита; pH электролита равен pH буферного раствора, получившего одинаковую окраску при добавлении индикатора.

Другой способ определения pH по интенсивности окраски раствора при добавлении в него одноцветного индикатора отличается простотой и не требует применения буферных растворов. При использовании этого метода применяется ряд следующих индикаторов, бесцветных в кислой среде и обладающих окраской в щелочной:

Название	Пределы pH	Концентрация основного раствора	Окраска в щелочной среде
α -динитрофенол	2,8—4,5	0,1 г : 200 г	воды желтая
γ -динитрофенол	4,4—5,5	0,1 » : 400 »	» »
β -нитрофенол	5,2—7,0	0,1 » : 100 »	» »
<i>m</i> -нитрофенол	6,7—8,4	0,3 » : 100 »	» »

При пользовании этим методом изготавливается постоянная шкала индикаторов путем введения в 0,1 N раствор Na_2CO_3 определенных количеств индикаторов.

Для составления шкалы индикаторов указанные выше основные

растворы разбавляются ровно в 10 раз и эти разбавленные растворы вводятся в ампулы в количествах, указанных в нижеследующей таблице. После введения индикатора ампулы доливаются 0,1 *N* раствором Na_2CO_3 точно до объема 7,00 мл и затем запаиваются. На каждую ампулу наклеивается этикетка с указанием значения рН, соответствующего содержанию ампулы. Значения рН для каждого количества индикатора также приведены ниже.

I. Индикаторная шкала для *m*-нитрофенола

Ампула №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор, мл	5,2	4,2	3,0	2,3	1,5	1,0	0,66	0,43	0,27
рН	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

II. Индикаторная шкала для β -нитрофенола

Ампула №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор, мл	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25	0,16
рН	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

III. Индикаторная шкала для γ -динитрофенола

Ампула №	1	2	3	4	5	6	7	8
Индикатор, мл	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,65	1,1	0,78
рН	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0

IV. Индикаторная шкала для α -динитрофенола

Ампула №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор, мл	6,6	5,7	4,6	3,4	2,5	1,74	1,20	0,78	0,51
рН	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8

При определении рН с этими индикаторными шкалами к каждому 6 мл испытуемого электролита добавляют 1 мл основного индикаторного раствора и сравнивают окраску испытуемого электролита с окраской ампул индикаторной шкалы с тем же индикатором. При одинаковой окраске электролит и раствор в ампуле имеют одинаковый рН.

При определении рН электролитов они заливаются в пробирки из бесцветного стекла. Существенно, чтобы диаметр и толщина стенок пробирок с испытуемым электролитом и растворами, употребляемыми для сравнения, были одинаковы.

Температура электролитов при измерении рН должна поддерживаться строго определенной, так как рН электролитов зависит от температуры.

Если электролиты имеют собственную окраску, то точное определение рН таких электролитов производится в специальных компараторах, или в растворы, употребляемые для сравнения, добавляются красители, уравнивающие окраску сравниваемых растворов.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ОЧИСТКА И ИСКУССТВЕННОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АНОДОВ

§ 8-1. Различные методы увеличения поверхности анодов

В электролитическом конденсаторе диэлектриком служит весьма тонкий слой окисла металла; этот слой хорошо воспроизводит рельеф поверхности анода, сохраняя приблизительно одинаковую толщину

по углублениям и выступам этой поверхности. Вторая обкладка электролитического конденсатора — рабочий электролит — также воспроизводит рельеф поверхности формованного анода, заполняя все имеющиеся на нем углубления.

Исследование, выполненное Катона (J. Katona) [Л. 64], показывает, что оксидный слой точно воспроизводит рельеф поверхности

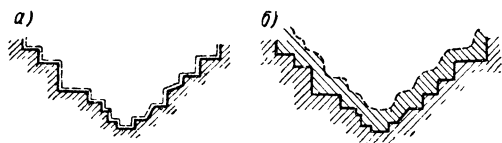


Рис. 8-1. Травленная поверхность алюминия и оксидный слой на ней: а — в случае, когда толщина оксидного слоя значительно меньше глубины впадин и высоты бугров и б — когда толщина слоя одного порядка с глубиной впадин и высотой бугров

анода до тех пор, пока толщина его мала по сравнению с глубиной впадин и высотой бугров на поверхности анода. При формовке более толстых оксидных слоев, толщина образующегося оксидного слоя вследствие неоднородности электрического поля не одинакова над впадинами и буграми, и влияние шероховатости поверхности сгла-

живается. Различие в «эффективной» величине поверхности анода, определяющей емкость конденсатора, для очень тонких и более толстых оксидных слоев иллюстрируется рис. 8-1.

Степень сглаживания с увеличением толщины оксидного слоя зависит от структуры неоднородностей поверхности анода. Чем тоньше структура поверхности, чем мельче углубления и выступы на поверхности, тем быстрее сглаживается неоднородность поверхности с увеличением толщины оксидного слоя.

Обычно характеризуют степень увеличения поверхности анода коэффициентом n (коэффициент увеличения поверхности, коэффициент травления):

$$n = \frac{C}{C_0},$$

где

C_0 — емкость единицы поверхности гладкого полированного анода и

C — емкость единицы поверхности шероховатого анода.

Влияние толщины оксидного слоя и структуры поверхности может быть иллюстрировано кривыми рис. 8-2.

На этом рисунке представлена зависимость коэффициента увеличения поверхности n от напряжения формовки для анодов с разной структурой неоднородностей поверхности. Более крутая зависимость n от напряжения формовки соответствует анодам с более тонкой структурой неоднородностей поверхности.

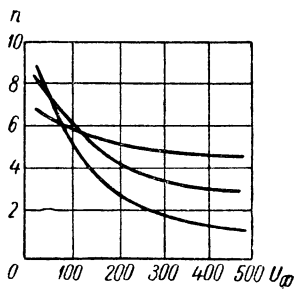


Рис. 8-2. Зависимость коэффициента увеличения поверхности от напряжения формовки для анодов с разной структурой неоднородностей поверхности

Поскольку емкость электролитического конденсатора определяется не макроскопической площадью анода, а некоторой «эффективной» поверхностью, зависящей от характера углублений и выступов на металле и толщины оксидного слоя, появляется возможность искусственного увеличения емкости анодов и соответствующего уменьшения габаритов электролитических конденсаторов.

В производстве электролитических конденсаторов широко применяются методы искусственного увеличения поверхности алюминиевых анодов. обстоятельный обзор этих методов приведен в работах Вернера (P. Wegner) [Л. 65] и Катона [Л. 64].

Наиболее простыми методами являются различные виды механической обработки: прокатка алюминиевой фольги на вальцах с подсыпкой мелких частиц абразивных веществ, например, кварца или корунда, прокатка анодной фольги на вальцах с фигурным рельефом, обработка поверхности фольги пескоструем и др.

Все эти методы имеют следующие существенные недостатки: незначительное увеличение поверхности ($n = 2 \div 3,5$), появление наклепа, затрудняющего дальнейшую обработку фольги, невозможность полной очистки фольги от частиц металлов и абразивов, вдавленных в ее поверхность при обработке.

Следует указать, что Катона [Л. 64], применив последовательную обработку фольги пескоструем, сначала крупными частицами (100—200 мк), а затем мелкими (меньше 20 мк) сумел повысить коэффициент увеличения поверхности до 5—6, но устранить другие недостатки механической обработки ему не удалось.

Вследствие этих недостатков механические методы увеличения поверхности анодов в настоящее время практически не применяются. Широкое распространение получили методы химической обработки алюминиевой фольги. Для такой обработки обычно применяется травление в растворах, содержащих соляную кислоту или ее соли.

Соляная кислота легко вступает в реакцию с алюминием, растворяя его с образованием $AlCl_3$. Наличие на поверхности алюминия неоднородностей в кристаллической структуре и следов естественного оксидного слоя приводят к неравномерному растворению алюминия по поверхности анода.

Процесс растворения протекает быстрее по тем участкам, на которых естественный оксидный слой более тонок или имеет трещины и поры, или на которых растворимость алюминия больше. Поэтому реакция травления сначала идет неравномерно, образуя на поверхности алюминия рывтины и углубления.

Если процесс травления приостановить на этом этапе, то можно получить алюминий с сильно увеличенной поверхностью.

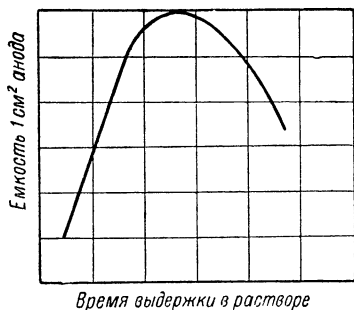
Если процесс травления продолжить до полного разрушения поверхностных неоднородностей, то дальше реакция растворения идет равномерно и достигнутая в первой стадии шероховатость поверхности быстро сглаживается.

На рис. 8-3 представлена зависимость емкости на единицу поверхности анода от времени травления в растворе соляной кислоты в определенном режиме. На этом рисунке отчетливо виден максимум,

которого достигает емкость при оптимальном времени травления, и быстрое уменьшение емкости при более длительном времени травления.

Присутствие на поверхности алюминия сплошного оксидного слоя замедляет травление. Для частичного удаления естественного оксидного слоя и остатков смазки алюминий перед травлением подвергают 1—2-минутной обработке в 3—5% растворе едкого натра при температуре 30—45° С.

На скорость травления сильно влияет наличие в алюминии примесей посторонних металлов. Металлические включения на поверхности алюминия при погружении в электролит образуют микроэлементы, которые в тех случаях, когда они электроположительны по отношению к алюминию, чрезвычайно сильно ускоряют местное разъедание алюминия. В этом смысле особенно сильно действуют примеси меди и железа, для которых нормальный электродный потенциал равен соответственно: для Cu—0,34 в и для Fe—0,44 в, в то время как потенциал для Al равен 1,34 в.



Очень чистый алюминий травится медленно, и достигнуть на нем значительного увеличения поверхности гораздо труднее.

Рис. 8-3. Зависимость емкости на единицу поверхности анода от времени травления

Скорость травления увеличивается при увеличении концентрации и повышении температуры травящего раствора.

При увеличении скорости травления получается более тонкая структура, обеспечивающая более высокое значение коэффициента увеличения поверхности, но и более резкую его зависимость от напряжения формовки. Соответственно этому форсированное травление предпочтительно для анодной фольги, предназначенной для изготовления конденсаторов на низкие рабочие напряжения.

Некоторые растворы и режимы травления, находящие применение в производстве электролитических конденсаторов, сопоставлены в табл. 8-1.

Таблица 8-1

Составы для химического травления анодной фольги

Состав травящего раствора				Температура раствора, °С	Время травления, мин	Коэффициент увеличения поверхности
H ₂ O, см ³	HCl, см ³	CuCl ₂ , г	HNO ₃ , см ³			
1000	400—600	—	—	70—90	1—5	2—6
1000	250—600	0,15—1,25	—	65—85	1—5	3—10
1000	200—300	—	150—200	90—95	1—3	2—4
1000	—	50	—	20—25	1—3	4—8

Для составления смесей, указанных в таблице, применяются соляная кислота с удельным весом 1,18 и азотная кислота — концентрированная (96—98%).

Для травления очень чистого алюминия (99,99%) целесообразно применение растворов, содержащих CuCl_2 , так как в этих растворах на поверхности алюминия высаживается медь, способствующая образованию микроэлементов, резко ускоряющих травление.

Удаление меди с поверхности алюминия после травления производится в 50% растворе азотной кислоты. Отмывка в азотной кислоте оказывается полезной и после травления в чистой соляной кислоте, так как она растворяет металлы на поверхности фольги и обеспечивает очистку фольги от хлора.

Наиболее широкое распространение, в особенности в связи с переходом к применению для анодов очень чистого алюминия (99,95—99,99%), находит в последнее время электрохимическое травление алюминиевой фольги.

При электрохимическом травлении производится электролиз в ванне с раствором поваренной соли, причем анодом служит алюминиевая фольга, поверхность которой подлежит увеличению. Для анодной фольги из чистого алюминия хорошие результаты получаются при электролизе в 15—18% растворе NaCl в течение 3,5—4 мин при плотности тока до $0,25 \text{ а/см}^2$. Температура раствора в ванне должна регулироваться в пределах от 45 до 90° С. Существенное ускорение электрохимического травления, как показали опыты З. Г. Гора, Б. Н. Горбунова и В. П. Киця, может быть достигнуто добавлением в травящий раствор соляной кислоты или проведением процесса в растворе соляной кислоты. Эти растворы предпочтительны при обработке наиболее чистого алюминия (99,99%).

Как при химическом, так и при электрохимическом травлении на скорость и равномерность травления оказывает существенное влияние характер обработки алюминия. Хорошо отожженный при высокой температуре (500—550° С) алюминий травится быстрее и дает более равномерное травление, чем жесткий, слабо отожженный алюминий.

Обработка поверхности алюминия перед травлением металлическими щетками (крацовка) также увеличивает коэффициент травления.

Происходящие при электрохимическом травлении процессы аналогичны процессам при химическом травлении.

Однако электрохимическое травление позволяет регулировать подвод ионов хлора к поверхности алюминия изменением плотности тока и тем самым обеспечить легкое управление процессом травления. Другим фактором, регулирующим скорость травления, так же как и в случае химического травления, является температура травящего раствора.

Помимо более простого управления процессом травления, электрохимическое травление имеет еще и то преимущество, что применение в качестве основного реактива поваренной соли удешевляет эту операцию и устраняет вредные для здоровья и опасные в обращении кислоты.

Получению требуемой структуры травленной фольги для конденсаторов на низкие и высокие рабочие напряжения содействует предварительная катодная обработка (декапирование) фольги в 15—18% растворе серной кислоты.

Форсированный по температуре режим в сернокислой ванне (65—70° С) и в ванне с раствором поваренной соли (80—90° С) дает тонкую структуру травления с густо расположенными мелкими углублениями. Такая структура обеспечивает наибольшие значения коэффициента увеличения поверхности при низких рабочих напряжениях.

Для конденсаторов на высокие рабочие напряжения температура в декапировальной ванне должна поддерживаться на уровне 40—45° С и в травильной ванне 50—55° С. В этом режиме получается более грубая структура с менее плотно расположенными глубокими кра-терами.

По данным французской фирмы «Сатма», являющейся крупным поставщиком травленной фольги для электролитических конденсаторов, при электрохимическом травлении фольги с содержанием алюминия 99,99% достигаются следующие значения удельной емкости:

$$\begin{array}{lcl} \text{для напряжения формовки} & 10 \text{ в} & \text{— } 20 \text{ мкф/см}^2 \\ \text{»} & \text{»} & \text{»} \\ \text{»} & 450 \text{ в} & \text{— } 0,2 \text{ мкф/см}^2. \end{array}$$

Это соответствует увеличению поверхности фольги на низкие рабочие напряжения в 15—20 раз и фольги на высокие рабочие напряжения в 7—10 раз. При этом разброс значений удельной емкости по поверхности фольги в рулоне от точки к точке не превосходит $\pm 7,5\%$.

Поскольку как химическое, так и электрохимическое травление алюминиевой фольги производится в растворах, содержащих ионы хлора, фольга после травления должна быть тщательно отмыта в проточной водопроводной воде и нескольких сменах теплой чистой или дистиллированной воды или освобождена от хлора в специальном электрохимическом процессе.

Электрохимическая очистка фольги, являющаяся наиболее совершенным способом освобождения от ионов хлора, производится в деревянной ванне, наполненной чистой или дистиллированной водой (рис. 8-4).

Травленая фольга проходит через рукав из хлопчатобумажной ткани или пористую керамическую трубу, представляющие собой диафрагму, отделяющую фольгу от алюминиевых электродов. Между алюминиевыми электродами и фольгой приложено напряжение постоянного тока 40 в, причем очищаемая фольга соединена с отрицательным, а алюминиевые электроды с положительным полюсом источника напряжения.

Под действием приложенного напряжения отрицательно заряженные ионы хлора переносятся из пор травленной фольги к алюминиевым электродам. Обратному перемещению ионов хлора к травленной фольге препятствует диафрагма. Хлориды алюминия, образующиеся на поверхности алюминиевых электродов, смываются водой.

Наряду с химическим или электрохимическим травлением алюминиевых анодов значительное увеличение поверхности может быть достигнуто применением анодов с сильно развитой объемной пористостью.

Такие аноды изготавливаются прессованием при высоком давлении заготовок из порошка чистого алюминия с последующим спеканием их в нейтральной среде.

Пористые спеченные аноды используются при изготовлении электролитических конденсаторов с жидким электролитом.

Как было показано в пятой главе, конденсаторы с объемно-пористыми анодами имеют достаточно хорошую частотную и температурную зависимость емкости только при использовании рабочих электролитов с малым удельным сопротивлением во всем интервале рабочих температур.

Вследствие высокой химической активности алюминия выбор рабочих электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов ограничен, и все они имеют довольно высокое удельное сопротивление, быстро возрастающее при понижении температуры.

По этой причине спеченные объемно-пористые аноды не получили широкого применения в производстве алюминиевых электролитических конденсаторов.

Известный интерес представляют опыты по получению фольги с объемной пористостью путем прокатки спеченных из алюминиевого порошка заготовок [Л. 64]. Однако в настоящее время не удалось получить фольги с толщиной, меньшей 0,5 мм.

К числу методов увеличения емкости путем использования анодов с объемной пористостью следует отнести также изготовление анодов посредством распыления алюминия на тканевую подкладку или алюминиевую фольгу.

Для этой цели используется свободная от хлора хлопчатобумажная ткань (марля, перкаль и т. п.), на которую с обеих сторон наносится распылением чистый алюминий.

Крупинки алюминия, покрывая нити ткани и забивая отверстия между ними, создают слой с сильно развитой поверхностью.

Испытания этого метода для получения анодов сухих электролитических конденсаторов, произведенные Л. Г. Годес и С. С. Гутиным [Л. 66], показали, что металлизация ткани позволяет легко получать 12—16-кратное увеличение поверхности в анодах на высокие рабочие напряжения по сравнению с гладкими анодами такой же площади.

Применение тканевых анодов приводит к известным трудностям в создании надежного электрического контакта между анодом

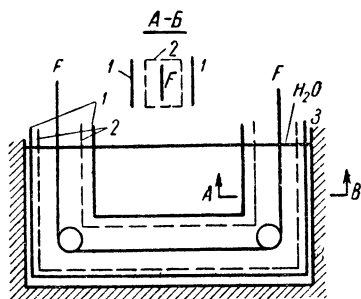


Рис. 8-4. Схема ванны для электрохимической очистки травленной фольги от хлора

1 — алюминиевые электроды; 2 — рукав из хлопчатобумажной ткани или керамическая труба и F — фольга

и выводом, что ограничивает возможность использования таких анодов при низких рабочих напряжениях.

Ряд зарубежных фирм применяет напыленные тканевые аноды в малогабаритных конденсаторах на рабочие напряжения 300—500 в.

Предложенный С. С. Гутиным метод металлизации алюминиевой фольги устраняет контактные затруднения, имеющие место при изготовлении конденсаторов из металлизированной ткани.

Усовершенствование этого метода [Л. 64] позволило получить при толщине напыленного слоя около 30 мк увеличение поверхности более, чем в 10 раз. Такие аноды характеризуются малой зависимостью коэффициента увеличения поверхности от напряжения формовки.

Применение анодов с сильно увеличенной поверхностью неизбежно приводит при прочих равных условиях, как будет показано в следующем параграфе, к увеличению тангенса угла потерь конденсатора и соответственно повышенному тепловыделению под действием напряжения пульсирующего тока. Одновременно уменьшение габаритов конденсатора с такими анодами уменьшает и теплоотвод с их поверхности. Значительное увеличение емкости на единицу площади анода приводит также и к ухудшению температурных и частотных характеристик конденсаторов.

Вследствие этого использование тех значительных возможностей увеличения поверхности анодов, которые дает современная технология, становится технически оправданным только в связи с радикальным повышением как чистоты анодного алюминия, так и всех других материалов, применяемых при изготовлении конденсатора, уменьшением толщины и коэффициента φ прокладочных материалов и разработкой рабочих электролитов с пониженным удельным сопротивлением, так как все эти усовершенствования определяют уменьшение тока утечки и тангенса угла потерь конденсатора и тем самым компенсируют ухудшение теплового баланса и температурных и частотных характеристик, вызванных уменьшением габаритов.

§ 8-2. Влияние увеличения поверхности анодов на электрические свойства конденсаторов

Как было показано в пятой главе, электролитический конденсатор во многих случаях с достаточной степенью приближения может быть представлен простой схемой замещения, изображенной на рис. 5-1.

В этой схеме C_0 — емкость оксидного слоя на аноде, r — эквивалентное сопротивление потерь в оксидном слое и r_3 — сопротивление слоя электролита или прокладки, пропитанной электролитом.

Тангенс угла потерь для такой схемы может быть выражен уравнением:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_0 (r + r_3) = \operatorname{tg} \delta_0 + \omega C_0 r_3. \quad (8-1)$$

В этом уравнении $\operatorname{tg} \delta_0$ определяется потерями в оксидном слое и на границах электролита с анодом и катодом, а $\omega C_0 r_3$ представляет величину, зависящую только от сопротивления электролита или прокладки, пропитанной электролитом.

Рассмотрим подробнее слагаемое $\omega C_0 r_3$. Эта величина может быть выражена уравнением:

$$\omega C_0 r_3 = A \omega \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} \rho - \frac{\delta}{s} \varphi, \quad (8-2)$$

где

- s_0 — эффективная поверхность обкладок конденсатора с травленым анодом;
- ε — диэлектрическая проницаемость оксидного слоя;
- d — толщина оксидного слоя;
- ρ — удельное сопротивление электролита;
- δ — толщина слоя электролита или прокладки, пропитанной электролитом;
- s — площадь обкладок конденсатора;
- φ — коэффициент, характеризующий проницаемость прокладки (при отсутствии прокладки, например в конденсаторе с жидким электролитом, $\varphi = 1$);
- A — численный множитель, зависящий от выбора единиц.

В случае конденсатора с гладкой анодной фольгой $\frac{s_0}{s} = 1$; при изготовлении конденсатора из травленной фольги отношение $\frac{s_0}{s}$ равно коэффициенту травления и может, в зависимости от степени травления, иметь значения от 1,5 до 20.

Увеличение отношения $\frac{s_0}{s}$, как это видно из уравнения (8-2), приводит к такому же увеличению $\omega C_0 r_3$.

Входящие в состав уравнения (8-2) величины определяются свойствами оксидного слоя, напряжением формовки и характеристиками рабочих электролитов и прокладочных материалов.

Как было установлено в первой части книги, ε для оксидного слоя на алюминии имеет значение около 10.

Толщина оксидного слоя может быть определена из уравнения:

$$d = 1,55 U_{\phi} \cdot 10^{-7} \text{ [см]}.$$

При рабочих электролитах и прокладочных бумагах, используемых в производстве электролитических конденсаторов, удельное сопротивление рабочего электролита при $+20^\circ \text{C}$ имеет значение порядка 1000—1500 ом·см и $\varphi = 25 \div 30$.

В качестве примера вычислим величину $\omega C_0 r_3$ для конденсаторов на крайние значения рабочего напряжения, а именно на 450 и 12 в.

Толщина бумажной прокладки для конденсаторов на 450 в рабочего напряжения составляет 0,016—0,02 см, а для конденсаторов на 12 в рабочего напряжения — 0,005—0,006 см.

При помощи приведенных величин можно оценить значение $\omega C_0 r_3$ в конденсаторах с гладкими анодами для указанных рабочих напряжений.

При частоте 50 гц и комнатной температуре для конденсатора на рабочее напряжение 450 в имеем $\omega C_0 r_3 \approx 0,15 \cdot 10^{-2}$, а для конденсатора на рабочее напряжение 12 в получаем $\omega C_0 r_3 \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Поскольку в этих условиях $\operatorname{tg} \delta$ электролитических конденсаторов равняется 0,03—0,10, влияние $\omega C_0 r_z$ на суммарное значение $\operatorname{tg} \delta$ для конденсатора на 450 в еще очень невелико. В суммарном значении $\operatorname{tg} \delta$ конденсатора на рабочее напряжение 12 в величина $\omega C_0 r_z$ уже сказывается заметно, составляя от 15 до 50% суммарного $\operatorname{tg} \delta$.

В конденсаторах с травленными анодами, как это видно из уравнения (8-2), величина $\omega C_0 r_z$ возрастает пропорционально коэффициенту травления $\frac{S_0}{S}$. Поскольку современные методы увеличения поверхности анодов позволяют увеличить емкость на единицу площади анода в 10 и более раз, в конденсаторах с такими анодами удельный вес слагаемого $\omega C_0 r_z$ в суммарном значении $\operatorname{tg} \delta$ резко возрастает.

Для конденсаторов на низкие рабочие напряжения даже при комнатной температуре и частоте 50 гц слагаемое $\omega C_0 r_z$ становится определяющим в величине $\operatorname{tg} \delta$, так как его значение уже достигает 0,15. Для конденсаторов на высокие рабочие напряжения эта величина все еще остается незначительной.

Однако при низких температурах или повышенных частотах величина $\omega C_0 r_z$ возрастает в той же степени, в какой увеличивается частота и сопротивление прокладки, и в этих условиях $\omega C_0 r_z$ целиком определяет суммарную величину $\operatorname{tg} \delta$.

Таким образом, уменьшение габаритов электролитических конденсаторов путем увеличения эффективной поверхности анода достигается за счет ухудшения температурных и частотных зависимостей характеристик конденсаторов.

Это ухудшение особенно резко проявляется в конденсаторах на низкие рабочие напряжения.

Как было показано в пятой главе, степень искусственного увеличения поверхности для конденсаторов на низкие рабочие напряжения ограничивается требованиями, предъявляемыми к характеристикам конденсаторов при низких температурах и повышенных частотах.

В шестой главе было установлено, что в конденсаторах на высокие рабочие напряжения в эксплуатационных условиях могут возникать значительные перегревы, вызывающие ускоренное старение конденсаторов.

Количество тепла, которое выделяется в конденсаторе под действием пульсации переменного тока, возрастает пропорционально $\operatorname{tg} \delta$, а теплоотвод уменьшается с уменьшением габаритов конденсатора.

Поскольку при использовании анодов с искусственно увеличенной поверхностью увеличивается $\operatorname{tg} \delta$ и уменьшаются габариты конденсаторов, степень увеличения поверхности анодов для конденсаторов на высокие рабочие напряжения ограничивается требованиями устойчивой длительной работы конденсаторов при повышенной температуре с наложенной на напряжение постоянного тока пульсацией заданной частоты.

Приведенный расчет указывает также и пути улучшения как температурных и частотных характеристик конденсаторов, так и теплового баланса.

Уменьшение, например, коэффициента φ прокладки с 30 до 5 при переходе от прокладочной бумаги к ткани или при улучшении этого показателя в бумаге в 6 раз понижает при прочих равных условиях составляющую тангенса угла потерь конденсатора, определяемую прокладкой. В такой же мере определяет изменение этой величины уменьшение толщины прокладки. Эти усовершенствования важны при конструировании конденсаторов на низкие рабочие напряжения, в которых критичны температурные и частотные зависимости емкости.

Для конденсаторов на высокие рабочие напряжения, в которых критичен тепловой баланс, наряду с уменьшением тангенса угла потерь важную роль играет уменьшение тока утечки.

Уменьшение тока утечки достигается применением алюминия, реактивов и прокладок высокой чистоты и соблюдением требований современной технологии.

Достигнутый в настоящее время уровень качества материалов и технологии позволяет в полной мере использовать аноды с предельно увеличенной поверхностью. Однако приведенные в настоящем параграфе соображения показывают, что при конструировании электролитического конденсатора его габариты, а, следовательно, и степень искусственного увеличения поверхности анода, должны рассчитываться в каждом частном случае методами, указанными в пятой и шестой главах, сообразно с требованиями по интервалу рабочих температур, частоте и напряжению пульсации, которые предъявляются к конденсатору.

§ 8-3. Промышленные методы травления фольги

В промышленном производстве электролитических конденсаторов для химического травления применяют машины непрерывного действия, которые производят следующие операции: очистку фольги в щелочном растворе перед травлением, травление фольги, отмывку фольги от травящего раствора, очистку фольги в растворе азотной кислоты, отмывку фольги в водопроводной воде, окончательную очистку фольги в чистой воде или электрохимическую очистку фольги, сушку фольги и намотку травленной фольги в рулоны.

Для выполнения этих операций используются машины, состоящие из ряда ванн с соответствующими растворами и водой, а также механизма, протягивающего одну или несколько лент алюминиевой фольги через ванны.

Схематическое устройство машины непрерывного действия для химического травления фольги представлено на рис. 8-5.

В этой машине по одну сторону от ванны расположены на неподвижных осях рулоны алюминиевой фольги; концы фольги от каждого рулона протянуты через систему вращающихся валков, укрепленных в каждой ванне на специальных рамах; после выхода фольги из последней ванны, она проходит между двумя нагревательными элементами, которые обсушивают ее, и снова наматывается в рулоны на приемных валках.

В первой по ходу алюминиевой фольги ванне, изготовленной из железа, находится раствор едкой щелочи.

Вторая ванна предназначена для травящего раствора. Эта ванна изготавливается из эбонита или стали, покрытой изнутри вулканизированной резиной. Для удаления паров соляной кислоты ванна с травящим раствором помещается в вытяжной шкаф.

По выходе из травящего раствора фольга попадает в ванну с системой разбрызгивателей, которые обмывают фольгу с обеих сторон проточной водопроводной водой; в этой ванне фольга должна проходить над поверхностью воды.

В следующей ванне находится раствор азотной кислоты, после которого фольга снова попадает в ванну с разбрызгивателями, от-

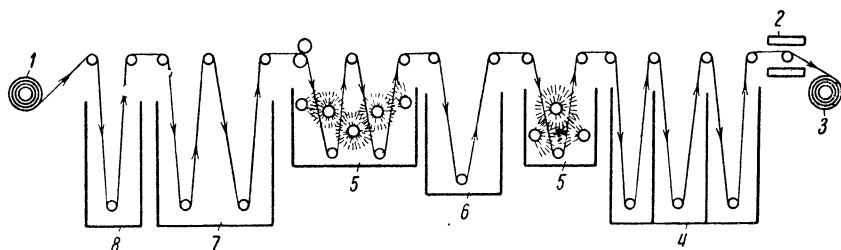


Рис. 8-5. Устройство машины для химического травления фольги

1 — рулоны фольги; 2 — сушильная печь; 3 — рулоны травленной фольги; 4 — ванна с проточной чистой водой или электрохимическая очистка фольги; 5 — души водопроводной воды; 6 — ванна с азотной кислотой; 7 — ванна с травящим раствором; 8 — ванна с раствором щелочи

мывающими ее водопроводной водой. Затем фольга проходит три ванны с горячей проточной чистой водой, в которой она окончательно очищается от загрязнений. В этих ваннах вода течет навстречу движущейся фольге. Температура чистой воды в ваннах должна поддерживаться в пределах от $+60$ до $+70^{\circ}\text{C}$, причем необходимо следить за тем, чтобы в этих ваннах не имело места интенсивное газовыделение на поверхности алюминия. При появлении газовыделения следует понижать температуру воды.

Более полная очистка фольги от хлора достигается при использовании на выходе машины ванны электрохимической очистки по схеме рис. 8-4. После очистки фольга высушивается и наматывается в рулоны на приемных валках.

Ванны со щелочным раствором, с травящим раствором и с чистой водой должны быть снабжены паровым или электрическим обогревом с терморегулировкой.

При непрерывном ведении травления растворы в ваннах загрязняются и изменяют концентрацию.

Для поддержания постоянства состава в ванну со щелочным раствором периодически добавляется щелочь. По мере загрязнения этой ванны накипью, раствор из нее выливается, ванна отмывается и заливается свежим раствором.

Постоянство состава ванны с травящим раствором поддерживается путем непрерывной регулируемой подачи в нее свежего раствора из резервного бака и отвода отработанного раствора. Состав ванны контролируется по содержанию в ней $AlCl_3$. Когда содержание $AlCl_3$ в травящем растворе достигает 5—8%, он перестает давать удовлетворительное травление и должен быть заменен.

Раствор в ванне с азотной кислотой изменяется значительно медленней, чем в предыдущих ваннах, и постоянство состава в этой ванне не столь критично. Вследствие этого смена азотной кислоты производится периодически; обычно при непрерывной работе машины раствор азотной кислоты заменяют свежим раз в месяц.

Контроль за отмывкой травленной фольги ведется по содержанию хлора в последней ванне с чистой водой. Проверка проб воды из этой ванны должна производиться 2—3 раза в смену.

Отмывка может считаться удовлетворительной, если содержание хлора в фольге не превосходит $0,5—0,75 \text{ мг/м}^2$.

Такое содержание хлора в фольге достигается только при использовании электрохимической очистки. Проверка содержания хлора в травленной фольге производится экстрагированием хлора из образцов фольги определенной площади нагреванием при температуре $40—50^\circ \text{C}$ в 5% растворе азотной кислоты. Содержание хлора в растворе определяется нефелометрическим методом (см. седьмую главу).

Скорость прохождения фольги через машину зависит от агрессивности и температуры травящего раствора, требуемого увеличения поверхности и длины пути фольги в ванне с травящим раствором. Длина пути фольги в различных ваннах машины должна быть пропорциональна времени, необходимому для завершения обработки в каждой из ванн. Для управления процессом травления скорость прохождения фольги через машину должна регулироваться в довольно широких пределах. Обычно в современных машинах для травления скорость движения фольги регулируется в пределах от 10 до 200 см/мин .

Помимо скорости прохождения фольги, степень травления может регулироваться изменением концентрации и температуры травящего раствора.

Степень травления контролируется по внешнему виду фольги и по емкости стандартного образца, заформованного в определенном электролите до установленного напряжения.

Практика показывает, что при одинаковом составе фольги скорость и глубина травления зависят также от неучитываемых особенностей фольги, связанных, по-видимому, с кристаллической структурой поверхности фольги и толщиной и однородностью естественного оксидного слоя.

Вследствие этого при одновременном травлении нескольких рулонов установленный режим травления может оказаться слишком интенсивным для одних рулонов и недостаточным для других. Это обстоятельство требует весьма внимательного регулирования режима травления со стороны рабочего-травильщика и тщательного подбора рулонов, приблизительно одинаково травящихся в установленном режиме.

Машина для химического травления может быть использована также для очистки фольги, не подлежащей травлению перед формовкой.

В этом случае рамы в ванне с травящим раствором поднимаются и фольга пропускается над поверхностью травящего раствора. При таком режиме работы фольга проходит только очистку в щелочной ванне и в ванне с азотной кислотой, а также промывку в проточной водопроводной и чистой воде.

Для электрохимического травления также применяются машины непрерывного действия, весьма близкие по устройству машинам для химического травления.

В такой машине фольга, перематываясь с рулонов, укрепленных на неподвижных осях, проходит последовательно через ванну со щелочным раствором, ванну электрохимического травления, отмывку водопроводной водой, ванну с азотной кислотой, вторую отмывку водопроводной водой, три ванны с проточной чистой водой или ванну электрохимической очистки и электрический элемент для обсушки, после чего наматывается в рулоны на приемных валках.

Ванна для электрохимического травления изготавливается из стали, стенки ванны могут служить катодом, анодом является алюминиевая фольга, подвергающаяся травлению. Напряжение от положительного полюса источника питания подается на фольгу при помощи нескольких вращающихся медных валков, по которым проходит фольга. Достаточно надежный контакт получается, если напряжение подается через три валька, два из которых расположены при входе и выходе из ванны, а один посередине ванны. Напряжение к валкам подводится посредством угольных щеток.

Для уменьшения падения напряжения в электролите в ванне электрохимического травления могут быть устроены специальные плоские электроды, расположенные на расстоянии в несколько сантиметров от фольги по обе ее стороны. В этом случае отрицательный полюс источника питания присоединяется не к стенкам ванны, а к этим электродам.

Питание ванны может быть осуществлено от достаточно мощного селенового или германиевого выпрямителя.

Регулирование степени травления при электрохимическом травлении должно производиться в первую очередь изменением силы тока через ванну. Если варьирование силы тока не дает желаемого результата, можно прибегнуть к изменению скорости прохождения фольги, а затем и температуры травящего раствора.

Контроль за ваннами и качеством травленной фольги производится так же, как при химическом травлении.

Поскольку сила тока в ванне электрохимического травления составляет, в зависимости от ширины фольги, от нескольких сотен до нескольких тысяч ампер, часто возникают известные трудности на переходных контактах, подводящих ток к алюминиевой фольге.

Присутствие в атмосфере хлора вызывает появление на медных валках плохо проводящих слоев, увеличивающих переходные сопротивления между щетками и медными валками и между валками и

алюминиевой фольгой. Помимо этого, поскольку по фольге протекает ток большой силы, она разогревается и уносит на своей поверхности соль из ванны, что в свою очередь нарушает контакт между валками и фольгой. Работа на ваннах такой конструкции требует внимательного наблюдения за контактами и постоянной их чистки.

При использовании перед травлением декапирования в ванне с серной кислотой и электрохимической очистки фольги все операции могут быть объединены в одной машине. Схема такой машины представлена на рис. 8-6.

Фольга с рулона поступает последовательно: в ванну с серной кислотой, ванну с разбрызгивателями, питаемыми водопроводной водой, ванну с раствором поваренной соли, вторую ванну с разбрызги-

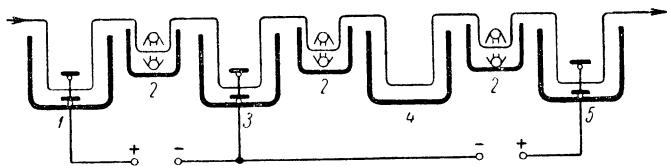


Рис. 8-6. Схема машины для электрохимического травления фольги

1 — ванна с серной кислотой; 2 — души водопроводной воды; 3 — ванна с травящим раствором; 4 — ванна с азотной кислотой; 5 — электрохимическая очистка фольги

вателями, питаемыми водопроводной водой, ванну с азотной кислотой, третью ванну с разбрызгивателями, питаемыми водопроводной водой, ванну электрохимической очистки и осушитель, после чего наматывается в рулон.

Дополнительные электроды в декапировальной ванне изготавливаются из свинца, а в травильной ванне из никеля или нержавеющей стали.

Подключение ванны к источнику напряжения производится таким образом, что положительный полюс источника присоединяется к дополнительным электродам декапировальной ванны и ванны электрохимической очистки, а отрицательный — к дополнительным электродам травильной ванны. Такая схема включения избавляет от затруднений, связанных с подведением тока к фольге.

Рулоны травленной фольги после проверки и регистрации должны удаляться из помещения, в котором производится травление.

Травленая фольга должна храниться в закрытых шкафах в сухих, чистых помещениях.

§ 8-4. Нормирование травленной анодной фольги

Площадь анодной пластины, необходимая для получения конденсатора заданной емкости, может быть определена расчетом.

Пользуясь основным уравнением для емкости плоского конденсатора, соотношением, связывающим толщину оксидного слоя с напря-

жением формовки [формула (2—5)], значениями коэффициента a и ϵ для окиси алюминия и учитывая, что анодная фольга покрыта оксидным слоем с обеих сторон, для площади гладкой анодной пластины заданной емкости найдем:

$$s = bl = 0,088 U_{\phi} C \text{ [см}^2\text{]}. \quad (8-3)$$

Если поверхность фольги увеличена травлением в n раз, то для площади анодной пластины заданной емкости получим:

$$s = bl = 0,088 \cdot \frac{U_{\phi} C}{n} \text{ [см}^2\text{]}. \quad (8-4)$$

В этих уравнениях

b — ширина и l — длина анодной пластины в см,

C — емкость конденсатора в мкф и

U_{ϕ} — напряжение формовки в в.

Однако уравнения (8-3) и (8-4) могут быть использованы только для приблизительной оценки площади анода, требуемой для получения конденсатора заданной емкости.

В производстве электролитических конденсаторов существует ряд операций, которые приводят к заметным отклонениям значений площади анодов от вычисленных по соотношениям (8-3) и (8-4).

К числу этих операций относятся: для гладких анодов — очистка анодов, которая действует как слабое травление и приводит к некоторому увеличению поверхности алюминия, и для гладких и травленных анодов — подформовка фольги в серной кислоте, которая вызывает некоторое уменьшение расчетной емкости.

Для конденсаторов с травленными анодами вычисление площади анода по уравнению (8-4) затруднено еще и вследствие того, что коэффициент травления n не может быть достаточно точно установлен и его значение колеблется от рулона фольги к рулону даже при сохранении режима травления постоянным.

Вследствие этого уравнения (8-3) и (8-4) служат только для приблизительной оценки площади анодов конденсаторов при расчете конструкции.

В производстве электролитических конденсаторов точное значение емкости на единицу площади, а, следовательно, и размеры, на которые должна быть разрезана анодная фольга после формовки для получения конденсаторов заданной емкости, определяются экспериментально.

Операция по определению емкости на единицу площади фольги называется нормированием анодной фольги.

Нормирование анодной фольги выполняется после ее очистки и травления, а в тех случаях, когда применяется предварительная подформовка в серной кислоте, — после этой операции.

Для нормирования фольги конденсаторов на рабочие напряжения выше 50 в от каждого рулона отрезается образец определенной площади. Отрезанные образцы формуются в том же режиме и при том же напряжении, при котором должна формироваться фольга для конденсаторов того рабочего напряжения, для которого она предназначена.

На образцах заформованной фольги в алюминиевой ванночке, заполненной стандартным электролитом, определяется их емкость, по значению которой устанавливается коэффициент травления и размеры анода для конденсаторов заданного типонаминала.

В массовом производстве электролитических конденсаторов операция нормирования и нарезки фольги в размер может быть механизирована и выполняться на полуавтоматическом оборудовании.

Схема полуавтомата, применяемого для этой цели, представлена на рис. 8-7.

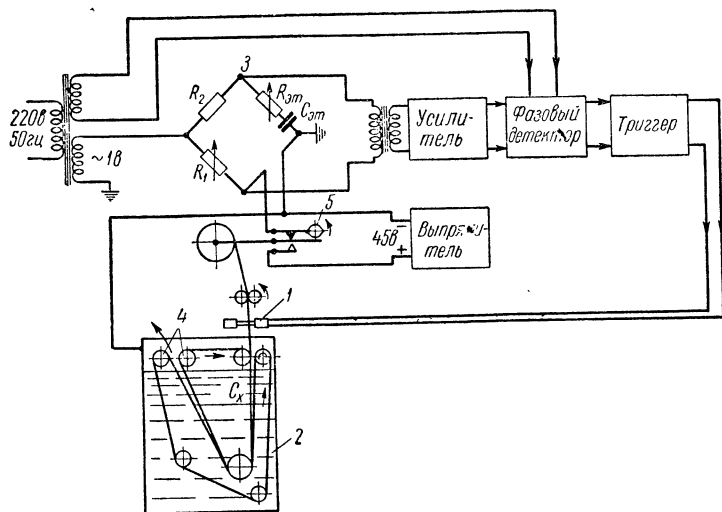


Рис. 8-7. Схема полуавтомата для нормирования травленной фольги
1 — нож; 2 — ванна, наполненная электролитом; 3 — мост для измерения емкости; 4 — транспортирующие ленты; 5 — кулачковый механизм

Формованная фольга, сматываясь с рулона, проходит мимо ножа (1) и поступает в ванну электролитом (2) (раствор лимонной кислоты и аммиака с удельным сопротивлением $100 \text{ ом} \cdot \text{см}$). Емкость конденсатора, образованного участком фольги, находящимся в ванне, измеряется мостом (3). По мере поступления фольги в ванну эта емкость увеличивается, и когда она достигает заданного значения, срабатывает реле на выходе измерительной схемы, приводится в движение нож, который отрезает анод нужной длины.

Отрезанный анод выносится из ванны двумя бесконечными перфорированными транспортирующими лентами (4).

Для подформовки края фольги по месту среза и по трещинам в оксидном слое на фольгу подается импульсами напряжение от выпрямителя через кулачковый механизм (5).

Нормирование фольги для конденсаторов на рабочие напряжения до 50 в не может производиться с достаточной точностью описанными методами, так как они не учитывают влияния катодной емкости.

Образцы фольги для этой группы конденсаторов от каждого рулона формуруются в заданном режиме, и из них собираются опытные секции конденсаторов, для которых предназначена фольга. После тренировки по значениям емкости опытных секций определяются коэффициент увеличения поверхности и требуемая длина анодов.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

ПОДФОРМОВКА И ПЕРВИЧНАЯ ФОРМОВКА АНОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 9-1. Подформовка анодной фольги

Как было установлено в первой части книги, сплошной диэлектрический слой окиси алюминия может быть создан на поверхности алюминиевой фольги формовкой в ряде электролитов, не растворяющих алюминия и оксидного слоя.

Во многих случаях оказывается целесообразным до формовки анодных пластин покрывать их слоем пористой гидроокиси алюминия толщиной в несколько микрон.

Наличие на поверхности анодной пластины пористого слоя гидроокиси не затрудняет последующей формовки. По-видимому, при электролизе формовочный электролит, проникая сквозь поры слоя гидроокиси алюминия, достигает поверхности металла и формирует на нем тонкий диэлектрический слой окиси алюминия.

Таким образом, диэлектрический слой окиси алюминия оказывается покрытым сверху пористым слоем гидроокиси, который осуществляет функции механической защиты и предохраняет диэлектрический слой окиси алюминия в готовом конденсаторе от растворения в рабочем электролите при складском хранении.

По данным Г. Д. Николаевой, пористый слой гидроокиси на аноде предохраняет анод от действия ионов хлора, присутствующих в волокнистой прокладке и рабочем электролите.

Как показали испытания, сухие электролитические конденсаторы, имеющие на поверхности анода слой пористой гидроокиси алюминия, отличаются меньшими токами утечки, в особенности при повышенных температурах, и значительно более медленным возрастанием токов утечки при длительном хранении.

Операция нанесения на поверхность алюминиевой фольги пористого слоя гидроокиси алюминия носит название подформовки фольги.

Подформовка фольги осуществляется анодным окислением ее в ваннах с 8—12% раствором серной кислоты. Окисление алюминия ведется при температуре 23—27° С.

Для получения достаточно пористого слоя гидроокиси алюминия толщиной 2,5—3 мк операция подформовки должна вестись при плотности тока 15 мА/см² в течение 2 мин для гладкой фольги и в течение 4—5 мин для травленной.

Обычно в производстве сухих электролитических конденсаторов подформовка фольги выполняется в динамических машинах, в кото-

рых окисление производится при непрерывном протягивании фольги через ванну с раствором серной кислоты при постоянном значении напряжения, приложенного к ванне, и постоянной величине силы тока, проходящего через ванну.

Схематическое устройство динамической машины для подформовки фольги представлено на рис. 9-1.

Ванна, изготовленная из свинца, заполнена раствором серной кислоты. Для отвода выделяющегося при подформовке тепла эта ванна снабжена змеевиком, по которому можно пропускать холодную воду.

Фольга пропускается через систему вращающихся валков, укрепленных в рамах.

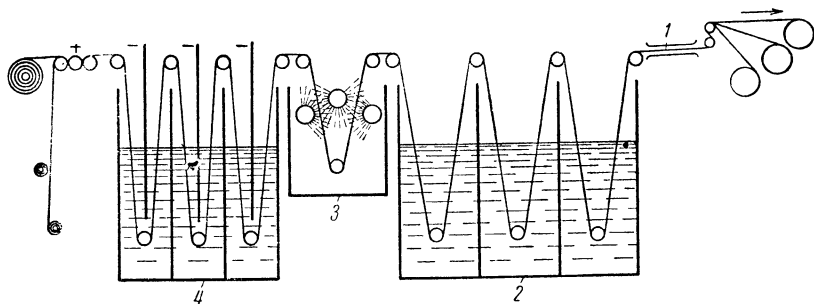


Рис. 9-1. Схематическое устройство ванны для подформовки фольги в серной кислоте

1 — нагреватель для сушки; 2 — бак с чистой водой; 3 — промывка водопроводной водой; 4 — бак с серной кислотой

Положительный полюс источника питания при помощи ряда латунных контактных валков присоединен к фольге, отрицательный полюс присоединяется к стенкам ванны и дополнительным катодам, как показано на рис. 9-1.

Подформовка ведется при указанной выше плотности тока. Для питания ванны могут быть использованы машины постоянного тока или твердые выпрямители с напряжением на выходе 12—20 в.

При длине фольги под электролитом, равной 3 м, и скорости прохождения фольги через ванну, равной 1,5 м/мин, сила тока на каждый сантиметр ширины гладкой фольги составляет 9 а.

По выходе из ванны с серной кислотой фольга поступает в бак под души водопроводной воды и затем в ванну с тремя отсеками, заполненную проточной чистой водой, нагретой до 60—70° С.

Отмытая оксидированная фольга проходит сушильную печь и наматывается в рулоны на шпинделях приемной стойки.

Контроль за составом ванны с серной кислотой осуществляется аналитически. При необходимости концентрация электролита в ванне корректируется добавлением серной кислоты или воды.

По мере работы ванна загрязняется коллоидным серноокислым алюминием. Когда содержание серноокислого алюминия в электролите достигает 80 г/л, раствор в ванне заменяется свежим.

Операция подформовки может применяться для фольги, предназначенной для конденсаторов на все рабочие напряжения выше 12 в.

Особенно существенна подформовка фольги для конденсаторов на рабочие напряжения 300 в и выше.

Следует указать, что подформовка фольги приводит к уменьшению на 15—20% емкости на единицу поверхности по сравнению с фольгой, не подвергавшейся подформовке, что должно учитываться при нормировании анодной фольги для конденсаторов различных номиналов.

§ 9-2. Первичная формовка анодной фольги постоянным током

При первичной формовке на поверхности анодной фольги должен быть создан сплошной диэлектрический оксидный слой, толщина которого определяется рабочим напряжением конденсатора.

Первичная формовка оксидного слоя может быть выполнена в стационарных ваннах. При таком методе формовки куски фольги натягиваются на раму, имеющую каркас из изоляционного материала. Рама устанавливается в ванну, заполненную соответствующим электролитом, и фольга присоединяется к положительному, а ванна к отрицательному полюсу источника постоянного тока. В первый период формовки в ванне поддерживается возможно более высокая постоянная плотность тока, а напряжение на ванне поднимается до тех пор, пока не будет достигнуто заданное напряжение формовки. Во второй период формовки напряжение на ванне поддерживается постоянным, а сила тока в ванне убывает.

Метод формовки в стационарных ваннах имеет ряд недостатков. Наиболее существенными из них являются малая производительность и невозможность равномерной загрузки источников питания в связи с быстрым уменьшением силы тока со временем во второй период формовки. Вследствие этого формовка в стационарных ваннах в массовом производстве электролитических конденсаторов в настоящее время не применяется.

Другой метод, лишенный недостатков формовки в стационарных ваннах, получивший широкое распространение в производстве сухих электролитических конденсаторов, заключается в протягивании фольги через одну или несколько ванн с электролитом при постоянной скорости прохождения фольги и постоянном значении напряжения, приложенного в течение всего времени формовки между фольгой и ваннами.

Этот метод получил название динамической формовки. При динамической формовке рулоны фольги, прошедшей очистку или травление и подформовку в серной кислоте, устанавливаются на неподвижных осях стойки, расположенной по одну сторону ванны. Концы фольги от каждого рулона протягиваются через систему вращающихся валков, укрепленных в ванне на специальных рамах. При входе в ванну фольга пропускается по латунному валику, соединенному с положительным полюсом источника напряжения; отрицательный полюс источника присоединен к стенкам ванны и дополнительным

катодам. При выходе из формовочной ванны фольга проходит через ванночку со слабым раствором борной кислоты, в которой отмывается от солей, выкристаллизовавшихся на поверхности фольги, и затем через сушильную печь, после чего поступает в покрытые резиной тянущие валики и наматывается в рулоны на шкивах приемной стойки. Схематическое устройство машины для динамической формовки представлено на рис. 9-2.

Ванна для формовки и дополнительные катоды изготавливаются из алюминия или дюралюминия. Для поддержания температуры электролита на необходимом уровне ванна снабжается регулируемым паровым или электрическим обогревом.

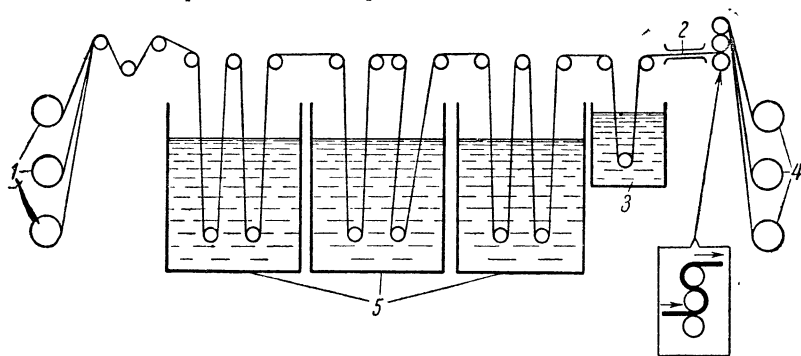


Рис. 9-2. Схематическое устройство машины динамической формовки фольги

1 — рулоны неформованной фольги; 2 — нагревательный элемент для сушки фольги; 3 — бак для промывки; 4 — намотка формованной фольги; 5 — баки с формовочными электролитами

Вращающиеся валики в ванне должны быть покрыты изоляционным материалом. Обычно они обтягиваются гильзой из гетинакса или текстолита.

В целях обеспечения безопасности персонала, обслуживающего ванну, положительный полюс источника питания и анодная фольга присоединяются к земле, а ванна помещается в защитный кожух.

Как видно из схемы динамического процесса формовки, при этом методе обеспечивается непрерывная обработка алюминиевой ленты неограниченной длины. Однородность формируемого оксидного слоя легко достигается поддержанием постоянной скорости движения фольги и постоянного напряжения на ванне. Отсутствие ручных операций при загрузке и разгрузке ванны позволяет предупредить загрязнения фольги до и после формовки.

Преимущества динамического метода в использовании источников напряжения и производительности могут быть показаны на примере простого расчета.

Уменьшение плотности тока на аноде со временем при формовке приближенно может быть выражено экспоненциальной зависимостью:

$$j = j_0 (e^{-bt} + a). \quad (9-1)$$

В этой формуле j_0 — начальная плотность тока и a — величина, показывающая, какую часть составляет плотность тока от начального значения после достаточно длительной формовки. Коэффициент b , как показали измерения Л. Н. Закгейма и Г. Д. Николаевой [Л. 67], для обычных формовочных электролитов имеет величину порядка 0,3.

За время t секунд точка на поверхности фольги при динамической формовке перемещается в электролите на расстояние $x = vt$, где v — скорость движения фольги в ванне.

Заменяя в уравнении (9-1) t на $\frac{x}{v}$, получим:

$$j = j_0 \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right).$$

Для силы тока, проходящего через элемент поверхности фольги $ds = 2 \, p dx$, где p — ширина фольги, проходящей через ванну, получим:

$$dI = j ds = 2j_0 p \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right) dx.$$

Интегрируя это выражение по всей длине фольги, находящейся под электролитом в ванне, найдем для силы тока, проходящего через ванну:

$$I = \int_0^l 2j_0 p \left(e^{-b \frac{x}{v}} + a \right) dx = 2j_0 p \left\{ \frac{v}{b} \left(1 - e^{-b \frac{l}{v}} \right) + al \right\}, \quad (9-2)$$

где l — длина фольги в ванне под поверхностью электролита.

Из уравнения (9-2) находим для начальной плотности тока:

$$j_0 = \frac{I}{2p \left\{ \frac{v}{b} \left(1 - e^{-b \frac{l}{v}} \right) + al \right\}}. \quad (9-3)$$

Уравнение (9-3) позволяет подсчитать значение начальной плотности тока, которая может быть достигнута при динамической формовке фольги.

В производстве электролитических конденсаторов для питания формовочных ванн обычно используются источники постоянного напряжения при силе тока $I = 60 \, \text{а}$. При формовке конденсаторов на рабочее напряжение 400—500 в скорость движения фольги составляет приблизительно 0,20 см/сек при длине фольги в ванне $l = 800 \, \text{см}$ и ширине ее $p = 25 \, \text{см}$. Величина a в указанных условиях для фольги с содержанием 99,95% алюминия равна приблизительно 0,01.

Воспользовавшись приведенными значениями и приняв $b = 0,3$, для начальной плотности тока получим:

$$j_0 \approx 140 \, \text{ма/см}^2.$$

Для того чтобы при формовке в стационарной ванне получить равные условия по начальной плотности тока при такой же поверхности фольги, какая в приведенном примере помещается в ванне для динамической формовки, пришлось бы иметь источник напряжения, который давал бы в первый момент ток

$$I = 2 \cdot 25 \cdot 800 \cdot 0,140 = 5600 \text{ а.}$$

Не говоря о том, что введение тока такой силы в ванну небольших размеров представляет громадные трудности, применение источников питания столь большой мощности чрезвычайно сильно повышает стоимость оборудования, а использование их вряд ли может быть рационально организовано, так как вследствие быстрого спадания тока источник через несколько минут после включения работает весь остальной длительный период формовки практически на холостом ходу.

Из приведенного расчета видно, что такая же эффективность формовки в непрерывном процессе достигается при использовании источника питания, дающего ток 60 а, причем источник электроэнергии равномерно загружен в течение всего времени формовки.

Вследствие этого формовка в стационарных ваннах в производстве сухих электролитических конденсаторов применяется в настоящее время только как вспомогательное средство для формовки образцов травленной фольги с целью определения увеличения поверхности, для формовки небольших отрезков фольги при изготовлении случайных малых партий конденсаторов и т. п.

Основным же методом производственной формовки фольги является динамическая формовка.

При выборе концентрации и состава электролитов для первичной формовки к ним предъявляются три основных требования:

1. Электролит должен иметь слабокислую реакцию ($\text{pH} < 6,5$); химический состав электролита должен обеспечивать быстрое образование окиси алюминия при формовке.

2. Напряжение искрения в электролите должно быть выше напряжения формовки.

3. Электропроводность электролита должна быть возможно большей.

Для формовки фольги при напряжениях ниже 200 в второе требование легко удовлетворяется в очень многих электролитах, так как напряжение искрения алюминия лежит всегда выше 200 в. В этом случае целесообразно применять концентрированные водные растворы слабых кислот, в которые в целях повышения электропроводности введены значительные добавки щелочных солей этих кислот или аммиака. Количество щелочных добавок необходимо, однако, ограничивать требованием сохранения слабокислой реакции электролита, так как в щелочных электролитах увеличивается растворимость алюминия и оксидных слоев на алюминии.

При выборе электролитов для формовки при более высоких напряжениях (до 600 в и выше) в первую очередь следует обеспечить достаточно высокое напряжение искрения. В этих случаях применяются также растворы слабых кислот иногда с добавками щелочных

солей, но концентрации как самих кислот, так и в особенности щелочных добавок сильно понижаются.

Для формовки при напряжениях до 100—150 в могут с успехом применяться растворы лимонной кислоты и буры, содержащие 25 г лимонной кислоты и 50 г буры в 1 л воды, и децинормальный раствор углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Для формовки при напряжениях до 600 в положительные результаты могут быть получены в водном растворе лимонной кислоты, молибдата аммония и аммиака (на 100 л воды 2 г лимонной кислоты, 2 г молибдата аммония и 10 см³ 23% раствора аммиака [Л. 2]).

Наиболее широко в производстве сухих электролитических конденсаторов для формовки при всех напряжениях применяются растворы борной кислоты с добавками буры, боратов аммония или аммиака. В этих электролитах изменение напряжения искрения и электропроводности при изменении напряжения формовки достигается варьированием концентрации борной кислоты и щелочных добавок.

Таблица 9-1

Составы формовочных электролитов на основе борной кислоты и буры для формовки при разных напряжениях

Напряжение формовки, в	Состав формовочных электролитов		
	Дистиллированная вода, см ³	Борная кислота, г	Бура, г
До 550	1000	100	0,50
Выше 550 до 650	1000	50	0,25
» 650 » 800	1000	30	0,05

В табл. 9-1 приведены составы формовочных электролитов на основе борной кислоты и буры для формовки при различных напряжениях.

Температура электролита в ванне при формовке поддерживается в пределах 95—100° С.

Испарение воды из ванны пополняется непрерывным притоком свежей дистиллированной воды, регулируемым так, чтобы уровень раствора в ванне оставался постоянным.

Контроль за составом ванн производится один раз в смену, причем содержание борной кислоты определяется аналитически, а содержание щелочных компонентов — по электропроводности раствора. По результатам этих определений в ванны добавляются израсходованные вещества.

Не реже одного раза в смену контролируется содержание хлора в электролите и, если количество хлоридов в ванне превышает 0,0002%, раствор выпускается из ванны, ванна очищается и заполняется свежим раствором.

При непрерывной работе ванны довольно быстро загрязняются гидратом окиси алюминия. Появление в электролите большого ко-

личества гидрата окиси алюминия затрудняет формовку, вследствие чего раствор рекомендуется очищать от коллоидной взвеси $Al(OH)_3$. Для очистки раствора может быть использован фильтрпресс с бумажными фильтрами, заполненными порошком активированного угля.

Не реже одного раза в месяц ванны должны освобождаться от раствора, тщательно очищаться и заполняться свежим раствором.

Скорость прохождения фольги через ванну или время пребывания каждого элемента поверхности фольги в ванне, а также напряжение формовки устанавливаются в соответствии со степенью травления фольги и рабочим напряжением конденсаторов, для которых предназначена формуемая фольга.

Таблица 9-2

Напряжение формовки и продолжительность формовки фольги в динамических машинах для конденсаторов на различные рабочие напряжения

Рабочее напряжение конденсатора	Напряжение формовки	Гладкая и слаботравленная фольга		Травленая фольга	
		скорость движения фольги, м/час	продолжительность формовки элемента фольги, мин	скорость движения фольги, м/час	продолжительность формовки элемента фольги, мин
8	10	15,7	30	12	40
12	16	15,7	30	12	40
20	30	12,0	40	10,3	45
30	40	12,0	40	10,3	45
50	60	12,0	40	10,3	45
150	185	10,3	45	8,7	54
300	350	8,7	54	7,2	60
400	475	7,2	60	4,3	90
450	550	7,2	60	4,3	90

В табл. 9-2 приведены ориентировочные данные, характеризующие условия формовки фольги в динамической машине с длиной фольги под поверхностью электролита, равной 780 см.

Производительность машины для динамической формовки фольги может быть повышена путем разделения формовочной ванны на две или несколько изолированных ванн, в которых напряжение между фольгой и стенками ванны повышается ступенями.

При такой системе формовки фольги в первой по ходу движения ванне она формуется при напряжении более низком, чем окончательное напряжение формовки, во второй ванне — при несколько более высоком напряжении и т. д. и, наконец, в последней ванне проходит формовку при установленном напряжении формовки.

При ступенчатой формовке ванны должны получать напряжение от независимых источников питания с общим положительным полюсом, соединенным с формуемой фольгой, и отрицательными полюсами, присоединенными к каждой ванне.

Схема включения ванн для ступенчатой формовки представлена на рис. 9-3.

Для создания безопасных условий работы на динамической машине общий положительный полюс всех источников питания и формируемая фольга присоединяются к земле, а ванны помещаются в защитные кожухи. Поскольку между стенками отдельных ванн существует разность потенциалов, они должны быть электрически изолированы друг от друга.

Ступенчатая формовка представляет значительные преимущества для формовки фольги при повышенных напряжениях.

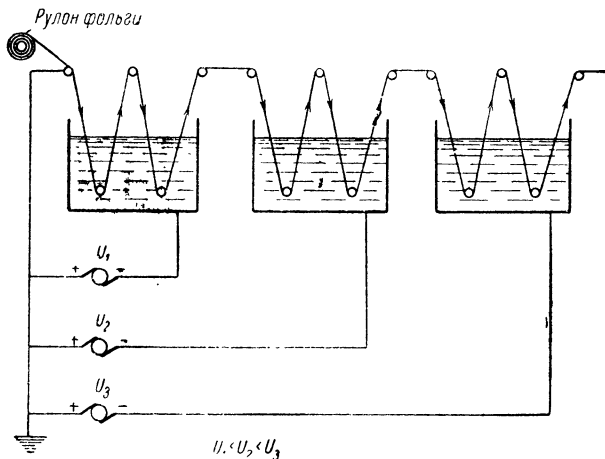


Рис. 9-3. Схема включения ванн для ступенчатой формовки фольги

Поскольку формовочные электролиты для предупреждения искрения при таких напряжениях должны быть сильно разбавлены, их удельное объемное сопротивление весьма высоко.

Высокое сопротивление электролитов не позволяет при обычной динамической формовке создать значительные плотности тока в ванне, вследствие чего продолжительность формовки увеличивается.

Ступенчатая формовка устраняет необходимость откладывать оксидный слой в разбавленных электролитах в течение всего времени формовки. На первых ваннах, напряжение на которых относительно мало, формовка может вестись в концентрированных электролитах при больших плотностях тока. В этих ваннах откладывается оксидный слой, соответствующий по толщине приложенному к ним напряжению, с большой скоростью, и только окончательная достройка оксидного слоя в последней ванне происходит в сильно разбавленном электролите.

Помимо этого, при ступенчатой формовке отложение оксидного слоя может быть ускорено еще и другим путем. Дело в том, что при заданном напряжении формовки, соответствующий по толщине этому напря-

жению равновесный оксидный слой откладывается через некоторое конечное время. Если вести формовку при более высоком напряжении, то оксидный слой такой же толщины может быть получен через более короткое время, до того как он достигнет равновесной толщины, соответствующей этому более высокому напряжению формовки.

Таким образом, повышая напряжение формовки на последней ванне машины до значений, превосходящих напряжения формовки в обычной динамической машине, и правильно выбирая длину пути фольги в этой последней ванне при заданной скорости прохождения фольги через машину, можно заметно повысить производительность машины.

Обычно ступенчатая формовка применяется при формовке фольги для конденсаторов на рабочие напряжения выше 300 в.

Для иллюстрации преимуществ ступенчатой формовки в табл. 9-3 приведены данные о режимах формовки на трехступенчатой машине, построенной из трех одинаковых ванн с общей длиной фольги под электролитом, равной 7,8 м.

Таблица 9-3

Режим формовки фольги для конденсаторов на разные рабочие напряжения на трехступенчатой машине

Рабочее напряжение, в	Скорость прохождения фольги, м/час		Напряжение на ваннах, в		
	гладкая и слабогравлированная фольга	травленая фольга	первая ванна	вторая ванна	третья ванна
300	60	35	275	400	450
400	40	30	350	500	600
450	30	20	400	600	650
500	20	15	400	650	750
600	15	10	500	650	800

Составы формовочных электролитов в ваннах должны быть выбраны в соответствии с данными табл. 9-1.

Сопоставление скоростей при формовке фольги для конденсаторов на различные рабочие напряжения, приведенных в табл. 9-3, со скоростями при формовке фольги в обычной динамической машине с такой же длиной фольги под электролитом (см. табл. 9-2) показывает, что трехступенчатая формовка позволяет повысить производительность оборудования в 3—4 раза.

§ 9-3. Первичная формовка анодной фольги переменным током

Работами Л. Л. Одынца, Б. М. Тареева и М. М. Лернера была обоснована возможность промышленной первичной формовки анодной фольги переменным током.

При включении электролитической ячейки с одним алюминиевым электродом и другим электродом из материала, на котором не формируется оксидная пленка, на синусоидальное переменное напряжение

алюминиевый электрод половину периода находится под положительным потенциалом по отношению к электролиту и в течение этого времени формируется, покрываясь оксидным слоем.

Однако применение такого метода формовки невозможно из-за того, что в течение второго полупериода оксидный слой разрушается большими токами, протекающими через ячейку при отрицательном включении алюминия.

Для наращивания стабильного оксидного слоя необходимо ограничить силу тока в отрицательный полупериод. Такое ограничение можно получить автоматически, если включить на переменное напряжение две ячейки навстречу друг другу таким образом, чтобы проводящее направление для одной ячейки являлось запирающим для другой.

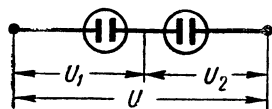


Схема замещения двух встречно включенных ячеек представлена на рис. 9-4.

Рис. 9-4. Схема включения ванн при формовке переменным током

Л. Л. Одынец [Л. 68 и 69] исследовал электрические процессы, происходящие в двух ячейках, включенных по схеме рис. 9-4. Это исследование показало, что при синусоидальном напряжении промышленной частоты, приложенном к двум ячейкам, на каждой ячейке действуют пульсирующие напряжения:

$$\begin{aligned} U_1 &= -U_0 + \frac{U_m}{2} \sin \omega t; \\ U_2 &= +U_0 + \frac{U_m}{2} \sin \omega t, \end{aligned} \quad (9-4)$$

где U_0 — постоянная составляющая напряжения и U_m — амплитуда приложенного переменного напряжения. Постоянная составляющая напряжения

$$U_0 = \frac{U_m}{2} \frac{R_{зп} - R_{пр}}{R_{зп} + R_{пр}} \quad (9-5)$$

где $R_{зп}$ и $R_{пр}$ — динамические сопротивления одной ячейки в запирающем и проводящем направлениях соответственно.

Из уравнений (9-4) следует, что каждая из ячеек большую часть периода оказывается включенной в запирающем направлении.

Время включения каждой ячейки в запирающем направлении

$$\Delta T_{зп} = T \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsin 2 \frac{U_0}{U_m} \right), \quad (9-6)$$

где T — период приложенного напряжения.

В течение времени $\Delta T_{зп}$ в каждой ячейке идет формовка анода и через ячейку протекает активный ток

$$I_{зп} = \frac{1}{R_{зп} + R_э} \left(-U_0 + \frac{U_m}{2} \sin \omega t \right), \quad (9-7)$$

где $R_э$ — сопротивление слоя электролита.

В катодную часть периода через ячейку протекает ток

$$I_{\text{пр}} = \frac{1}{R_{\text{пр}} + R_{\text{э}}} \left(-U_0 + \frac{U_m}{2} \sin \omega t \right). \quad (9-8)$$

Этот ток оказывается одного порядка с током $I_{\text{зп}}$ и не приводит к разрушению оксидного слоя.

В процессе формовки происходит непрерывное изменение сопротивлений $R_{\text{зп}}$, $R_{\text{пр}}$ и емкости оксидного слоя. Наиболее быстро возрастает $R_{\text{зп}}$ и убывает емкость оксидного слоя, сопротивление $R_{\text{пр}}$ изменяется в течение всего времени формовки незначительно. В результате этих изменений происходит возрастание постоянной составляющей напряжения U_0 и длительности промежутка времени $\Delta T_{\text{зп}}$, в течение которого алюминий включен анодно. Амплитуда напряжения при катодном включении и длительность этой части периода с течением времени формовки уменьшаются, вследствие чего эффективность формовки с течением времени растет.

Такой характер изменений позволяет производить формовку фольги в двух встречно включенных ваннах, обеспечивая получение стабильного оксидного слоя.

В промышленном производстве представляет преимущества применение трехфазного тока. Анализ процессов в электролитических ваннах и разработка методов динамической формовки алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов на трехфазном переменном токе промышленной частоты произведены в работах Б. М. Тареева и М. М. Лернера [Л. 70 и 71] и М. М. Лернера [Л. 72 и 73].

Если при включении трех ванн с электролитом на трехфазный трансформатор по схеме рис. 9-5 изолировать фольгу в ваннах от средней точки трансформатора, то в каждый момент времени ванны будут попарно включены навстречу друг другу.

При формовке неподвижной фольги в таких ваннах с электродами из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т, заполненных электролитом состава: 100 г борной кислоты и 0,5 г буры в 1 л воды при 80° С на фольге откладывается оксидный слой, аналогичный получаемому при формовке на постоянном токе.

Емкость на единицу поверхности фольги обратно пропорциональна линейному напряжению на трансформаторе. Одинаковые емкости на единицу поверхности фольги при формовке на постоянном токе и при формовке на трехфазном переменном токе получаются, когда напряжение формовки постоянного тока равно линейному напряжению формовки трехфазного тока.

Схема рис. 9-5 может быть использована для динамической формовки фольги.

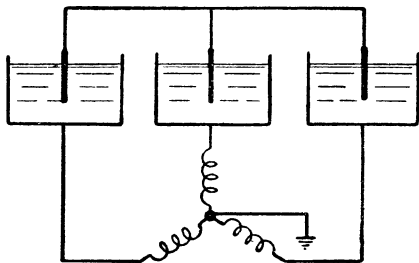


Рис. 9-5. Схема включения ванн при трехфазной формовке

Если протягивать фольгу через три ванны последовательно, то сопротивление фольги по мере формовки увеличивается.

Вследствие этого напряжения между фольгой и каждой из ванн возрастают от первой ванны к третьей: $|\bar{U}_1| < |\bar{U}_2| < |\bar{U}_3|$, а токи соответственно уменьшаются: $|\bar{I}_1| > |\bar{I}_2| > |\bar{I}_3|$.

Таким образом, при перемещении фольги с постоянной скоростью через три одинаковые ванны, подключенные к источнику трехфазного напряжения по схеме рис. 9-5, автоматически осуществляется ступенчатая формовка фольги.

При трехфазной динамической формовке так же, как и при формовке в двух включенных навстречу ваннах, высокая эффективность достигается при условии, что сопротивление фольги значительно выше сопротивления ванны. Это условие легко соблюсти, если изготавливать ванны из материалов, на которых невозможно отложение оксидного слоя.

Исследования показали, что для трехфазной формовки могут применяться машины для динамической формовки фольги такой же конструкции, какие применяются при формовке постоянным током, при условии изготовления их из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т.

При выборе режима динамической формовки трехфазным током необходимо установить для каждого заданного рабочего напряжения конденсаторов линейное напряжение трехфазного трансформатора, скорость прохождения фольги через ванны, состав и температуру формовочного электролита.

Исследования, проведенные с этой целью, показали, что трехфазная динамическая формовка фольги может производиться при соотношении линейных напряжений на трехфазном трансформаторе и номинальных рабочих напряжений конденсаторов, приведенных в табл. 9-4.

Таблица 9-4

Соотношение линейных напряжений на трансформаторе и номинальных рабочих напряжений конденсаторов

$U_{\text{раб}}, \text{ в}$	8	12	20	30	50	150	200	300	400	450
$U_{\text{л}}, \text{ в}$	10	15	25	35	70	215	280	410	560	650

Скорость протягивания фольги через ванны определяется той предельной плотностью тока, которая может быть допущена в первой ванне при имеющихся условиях теплоотвода.

При использовании ванн такой же конструкции и размеров, какие применяются для трехступенчатой формовки на постоянном токе, при одинаковых плотностях тока в первой ванне, протягивание фольги может осуществляться со скоростями, приблизительно равными скоростям при трехступенчатой формовке постоянным током.

При выборе формовочного электролита было установлено, что трехфазная формовка гладкой фольги может производиться в электроли-

тах, близких по составу к электролитам, применяемым для формовки постоянным током.

Формовка травленной фольги требует некоторой модификации формовочных электролитов. Поскольку емкость на единицу поверхности травленной фольги больше, чем у гладкой фольги, то при одинаковом составе электролита и одинаковом устройстве ванн сопротивление оксидного слоя переменному току на травленной фольге меньше, чем на гладкой.

Так как последовательно с сопротивлением оксидного слоя включено сопротивление электролита, то падение напряжения на оксидном слое травленной фольги меньше, чем на оксидном слое гладкой, и травленная фольга при прочих равных условиях заформовывается до более низкого напряжения.

Если обозначить через:

$z_r = \frac{z_r}{n}$ — емкостное сопротивление оксидной пленки на травленной фольге;

z_r — емкостное сопротивление оксидной пленки на гладкой фольге;

n — коэффициент травления;

U — полное напряжение на ванне;

R_3 — сопротивление электролита,

то падение напряжения на гладкой фольге

$$U_r = \frac{U}{\sqrt{1 + \frac{R_3^2}{z_r^2}}},$$

а падение напряжения на травленной фольге

$$U_T = \frac{U}{\sqrt{1 + \frac{R_3^2 n^2}{z_r^2}}}.$$

Так как для получения одинаковых свойств оксидного слоя падения напряжения должны быть равны в обоих случаях, то сопротивление электролита при формовке травленной фольги должно быть в n раз меньше, чем при формовке гладкой фольги.

Из этого вывода следует, что для фольги с разными коэффициентами травления следует подбирать соответствующие электролиты, что крайне неудобно в промышленном производстве.

Однако анализ показывает, что зависимость U_T от коэффициента травления n при малых значениях отношения $\frac{R_3}{z_r}$ очень невелика.

На рис. 9-6 представлена зависимость $\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{R_3}{z_r}\right)^2 \cdot n^2}}$ от n при двух значениях $\frac{R_3}{z_r}$: 0,163 и 0,054.

Эти значения $\frac{R_3}{z_r}$ соответствуют формовке фольги на рабочее напряжение 150 в в электролитах, содержащих 0,5 г/л и 2 г/л буры соответственно при 100 г/л борной кислоты (удельные сопротивления электролитов при 60° С равны: первого — 2600 ом·см, второго — 868 ом·см).

Кривые рис. 9-6 показывают, что в проводящем электролите падение напряжения U_T изменяется меньше, чем на 10%, при изменении коэффициента травления n от 1 до 7.

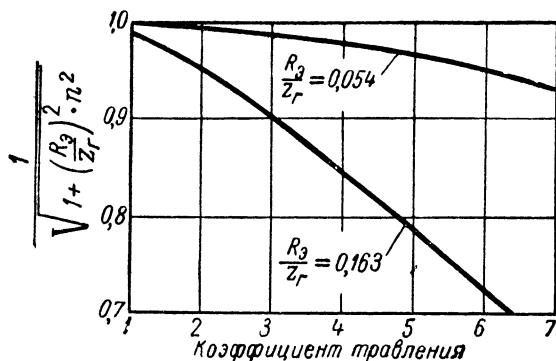


Рис. 9-6. Зависимость функции, характеризующей изменение напряжения на оксидном слое, от коэффициента травления

Соответственно этому нет необходимости изменять состав формовочного электролита для фольги с разной степенью травления.

Достаточно иметь два состава электролита: для гладкой фольги — с более высоким удельным сопротивлением и для травленной фольги — с меньшим удельным сопротивлением.

Ориентировочные составы формовочных электролитов, применяемых при формовке переменным током гладкой и травленной фольги, приведены в табл. 9-5.

Регулируя сопротивление электролита в ваннах изменением состава электролита или длины пути фольги в ваннах, можно варьировать падение напряжения на ваннах. Это позволяет производить формовку фольги на все рабочие напряжения от 150 в и выше от сетевых напряжений 220 и 380 в без трансформатора.

Наряду с контролем формовочных ванн по составу и температуре электролита, содержанию ионов Cl' и SO_4'' в ваннах и напряжению на каждой ванне, применяемым при формовке постоянным током, трехфазная формовка переменным током допускает непрерывный контроль по величине постоянной составляющей напряжения на каждой ванне. Специальные исследования показали, что при нормальном ходе формовки величина постоянной составляющей напряжения не зависит от скорости протягивания фольги и увеличивается прямо пропорционально линейному напряжению источника питания. За-

**Формовочные электролиты, применяемые для динамической формовки
трехфазным током гладкой и травленной фольги**

Рабочее напряжение, в	Состав электролита, г/л					
	первая ванна		вторая ванна		третья ванна	
	борная кислота	бура	борная кислота	бура	борная кислота	бура
	Г л а д к а я ф о л ь г а					
До 300	100	0,5	100	0,5	100	0,5
Выше 300	100	0,2	50	0,1	50	0,05
	Т р а в л е н а я ф о л ь г а					
До 300	100	2	100	2	100	2
Выше 300	100	1,25	50	0,5	50	0,2

грязнения электролита, ухудшающие характеристики оксидного слоя, приводят к более или менее резкому снижению величины постоянной составляющей напряжения.

Вследствие этого непрерывное измерение постоянной составляющей напряжения на каждой ванне магнитоэлектрическим вольтметром обеспечивает простой объективный контроль за ходом процесса формовки.

При сопоставлении различных методов формовки весьма важную роль играет расход энергии на одинаковое количество формованной фольги.

При формовке переменным током непосредственный расход энергии в ваннах несколько больше, чем при формовке постоянным током, так как в течение той части периода, когда фольга включена катодно, формовка не идет и подводимая энергия расходуется на разогрев электролита. Однако, если учесть потери в преобразователях при формовке постоянным током (мотор-генераторы, выпрямители), то повышенный расход энергии в ваннах при формовке переменным током частично компенсируется.

Главным преимуществом динамической формовки фольги переменным током по сравнению с формовкой постоянным током является устранение необходимости в преобразователях переменного тока в постоянный, что уменьшает затраты при организации производства, дает экономии площадей и удешевляет эксплуатацию.

В настоящее время формовка переменным током алюминиевой фольги для анодов электролитических конденсаторов еще не получила промышленного применения. Можно ожидать, что после отработки конструкций ванн, схем питания и методов контроля и регулирования режимов формовки этот способ найдет известное применение наряду с формовкой постоянным током для определенных групп электролитических конденсаторов.

СБОРКА АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 10-1. Намотка секций сухих электролитических конденсаторов

Заформованная анодная фольга поступает на нарезку анодных пластин в размер.

При нарезке заформованной фольги на анодные пластины для конденсаторов различных номиналов руководствуются данными, полученными при нормировании анодной фольги.

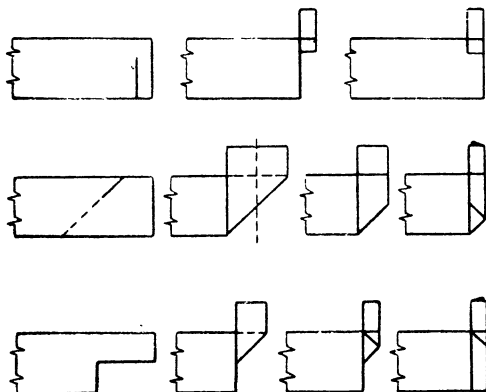


Рис. 10-1. Различные способы оформления выводов от анодной пластины

После нарезки анодной фольги в размер оформляются выводы от анодов. Выводы изготавливаются надрезкой конца анода и отгибанием отрезанной части, как показано на рис. 10-1. Для осуществления анодных выводов, в особенности от травленных анодов, для которых изготовление выводов по приведенному выше способу затруднительно вследствие механического ослабления фольги при травлении, применяется и другой метод.

Анодная фольга толщиной 0,1 мм, формованная при возможно более высоком напряжении и во всяком случае при напряжении не ниже напряжения формовки анодов конденсаторов, для которых изготавливаются выводы, нарезается на полосы шириной от 5 до 10 мм и длиной, равной приблизительно двойной ширине анода. Эти полосы скрепляются с анодной пластиной путем склепки или холодной сварки в нескольких точках. Холодная сварка может применяться и для соединения проволочного цилиндрического вывода с анодной пластиной. Операция склепки или холодной сварки вывода с анодной пластиной осуществляется на специальном штампе.

Для того чтобы окончательно подготовить анод для сборки секций, следует еще защитить анодный вывод от коррозионного разрушения.

Наиболее опасным местом, в котором прежде всего начинается разрушение анодного вывода, является та часть его поверхности, которая лежит вблизи места выхода вывода из торца секций.

Надежным способом защиты служит экранирование анодного вывода путем оборачивания его алюминиевой лентой, формованной до того же напряжения, до которого формован анодный вывод. Схематическое изображение экранированного вывода, соединенного с анодной пластиной холодной сваркой, представлено на рис. 10-2.

Для создания электрического контакта между экранирующей лентой и анодным выводом, при окончательной сборке конденсатора, они склепываются одной заклепкой с внешним выводом конденсатора.

Вследствие этого в зазоре между экраном и анодным выводом отсутствует электрическое поле, и даже в том случае, если в этот зазор проникает рабочий электролит, в нем не может возникнуть электрический ток.

Все разрушающие процессы — разряд химически активных ионов, искрение и т. п. — при таком методе защиты переносятся с анодного вывода на поверхность экрана и до его полного разрушения не затрагивают анодный вывод.

Сравнительное испытание партий конденсаторов с незащищенными и экранированными выводами, проведенное Г. Д. Николаевой, показало резкое увеличение срока службы конденсаторов с экранированными выводами.

При намотке секций нарезанные заранее в размер анодная пластина, бумажные или тканевые прокладки и катодная пластина складываются и наматываются в секцию, как показано на рис. 10-3.

Взаимное расположение анодной и катодной пластин должно быть таким, чтобы катодная пластина перекрывала анодную. Правильное (а) и неправильное (б) взаимное расположение анода, катода и прокладки для секций с симметричным расположением анода и катода представлено на рис. 10-4.

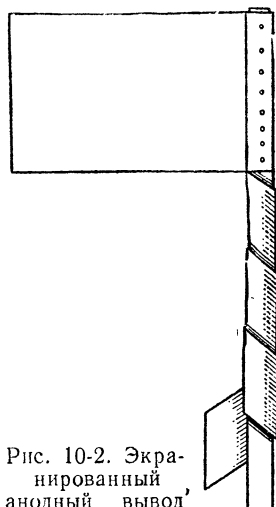


Рис. 10-2. Экранированный анодный вывод

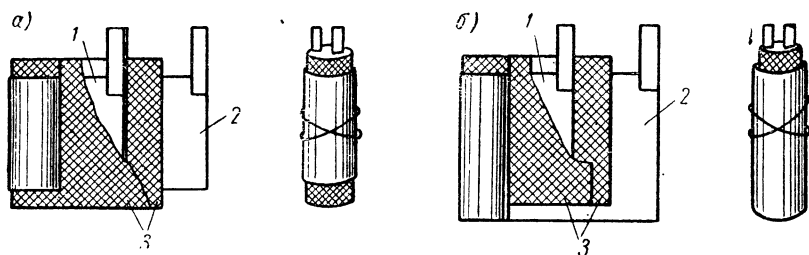


Рис. 10-3. Секция сухого электролитического конденсатора: а — с симметричным расположением анода и катода, б — с выступающей катодной фольгой
1 — анод; 2 — катод; 3 — прокладка

Смещение анода относительно катода (рис. 10-4, б) приводит к тому, что емкость части поверхности анода, выступающей за катод, заряжается через дополнительное последовательное сопротивление, которое образуют участки пропитанной прокладки, покрывающие выступающую часть анода.

Такое смещение анода приводит к увеличению тангенса угла потерь конденсатора и к заметному ухудшению температурной и частотной зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и емкости.

При намотке секций на станке рулоны прокладочного материала и катодной фольги устанавливаются на шпинделях намоточного станка, как это изображено на рис. 10-5.

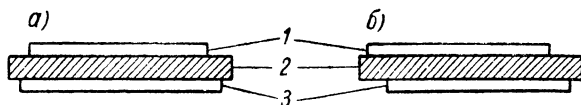


Рис. 10-4. Правильное (а) и неправильное (б) взаимное расположение анода, катода и прокладки в секции сухого электролитического конденсатора

1 — анод; 2 — прокладка; 3 — катод

Заготовленные анодные пластины подкладываются в процессе намотки каждой секции вручную.

Существуют намоточные станки, в которых ленты прокладки до намотки на оправку проходят через ванну с нагретым рабочим электролитом и валики для отжатия излишков электролита.

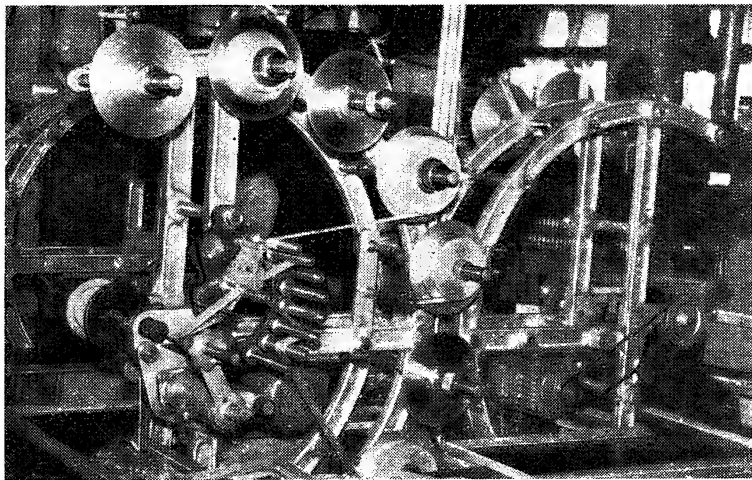


Рис. 10-5. Станок для намотки секций

В таких устройствах намотка совмещается с пропиткой.

В начале каждой секции наматывается 1—2 холостых витка, после чего подкладывается анод. Заканчивать намотку секции целесообразно 1—2 витками катодной фольги, так как оболочка из катодной фольги затрудняет проникновение загрязнений в секцию.

В целях удобства монтажа анодную пластину располагают так, чтобы анодный вывод выходил из торца секции по ее оси; катодный

вывод закладывают в секции с симметричным расположением анодной и катодной пластин после намотки нескольких витков.

При необходимости обеспечить минимальную индуктивность конденсатора применяют намотку с выступающей катодной фольгой, которая контактируется непосредственно с корпусом, или располагают анодный и катодный выводы один вблизи другого в пределах одного витка.

Для предотвращения размотки — секции после намотки скрепляются резинкой или алюминиевым хомутиком (см. рис. 10-3).

При выборе катодной фольги для намотки секций сухих электролитических конденсаторов на рабочие напряжения ниже 50 в следует уделять серьезное внимание состоянию ее поверхности.

Как было показано во второй главе, толщина диэлектрической части естественного оксидного слоя на алюминии в зависимости от его чистоты, характера обработки и условий хранения может достигать 0,008—0,031 *мк*.

Присутствие такого диэлектрического слоя на катоде создает дополнительную емкость, которая включена последовательно с емкостью оксидного слоя на аноде.

Если обозначить емкость оксидного слоя на аноде через C_0 , а емкость оксидного слоя на катоде через C_1 , то емкость C конденсатора, представляющая собой последовательное соединение емкостей C_0 и C_1 , выразится:

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{C_0}{C_1}}. \quad (10-1)$$

Полагая, что диэлектрические проницаемости оксидных слоев на аноде и катоде и поверхности анода и катода равны, мы можем придать уравнению (10-1) вид:

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{d_1}{d_0}}, \quad (10-2)$$

где

d_0 — толщина оксидного слоя на аноде и

d_1 — толщина оксидного слоя на катоде.

На рис. 10-6 показана зависимость отношения $\frac{C}{C_0}$ от отношения $\frac{d_1}{d_0}$. Как видно из этого рисунка, при значении $\frac{d_1}{d_0} = 0,10$ емкость $C = 0,9 C_0$. При меньших значениях $\frac{d_1}{d_0}$ уменьшение C , вследствие последовательного подключения емкости оксидного слоя на катоде, становится несущественным.

Если положить, что толщина естественного диэлектрического оксидного слоя на катоде $d_0 = 0,017$ *мк*, что обычно имеет место на катодной фольге в состоянии поставки, то при $\frac{d_1}{d_0} = 0,10$ толщина оксидного слоя на аноде $d_0 = 0,17$ *мк*.

Оксидный слой такой толщины образуется на аноде формовкой при напряжении 110 в.

Таким образом, в конденсаторах с анодами, формованными при напряжении ниже 100 в, присутствие естественного оксидного слоя на катоде может вызвать заметное уменьшение емкости, увеличивающееся с понижением напряжения формовки анода.

Для ослабления вредного влияния емкости оксидного слоя на катоде в конденсаторах на низкие рабочие напряжения следует стремиться, как это видно из уравнения (10-2), к применению катодной фольги с возможно меньшей толщиной естественного оксидного слоя.

В этих целях для конденсаторов указанного интервала напряжений следует отбирать катодную фольгу с гладкой, блестящей поверхностью, свободной от помутнения и цветов побежалости.

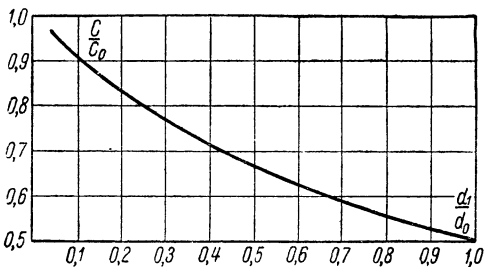


Рис. 10-6. Зависимость емкости электролитического конденсатора от отношения толщин оксидных слоев на катоде и аноде $\frac{d_1}{d_0}$

Поскольку с увеличением чистоты алюминия толщина естественного оксидного слоя уменьшается, целесообразным оказывается применение для катодов конденсаторов на рабочие напряжения до 50 в весьма чистой фольги с содержанием алюминия до 99,99%.

Влияние естественного оксидного слоя на емкость сухих электролитических

конденсаторов может быть также резко уменьшено травлением катодной фольги в соляной кислоте.

Такая обработка катодной фольги, увеличивая ее поверхность, увеличивает соответственно и емкость естественного оксидного слоя на катоде C_1 , что, как видно из уравнения (10-1), уменьшает влияние последовательной емкости C_1 на уменьшение емкости системы C .

Как показали измерения Э. И. Шуваевой, Е. А. Халяпиной и А. П. Новоселова, увеличение поверхности катодной фольги травлением в 4—5 раз практически устраняет влияние естественного оксидного слоя даже в конденсаторах на самые низкие рабочие напряжения. Другим способом исключения вредного влияния диэлектрического слоя на катоде может служить использование фольги, на которой не образуются диэлектрические оксидные слои.

В качестве такого материала для катодов конденсаторов на низкие рабочие напряжения может быть применена свинцово-оловянная фольга.

Толщина и число слоев прокладки в сухих электролитических конденсаторах устанавливаются в соответствии с рабочим напряжением. При недостаточной толщине прокладки могут возникать пробой с установлением короткого замыкания между анодом и като-

дом по случайным проводящим включениям или дефектам в прокладке.

Наиболее широко в качестве прокладки в настоящее время используется специальная бумага. Примерные толщины бумажных прокладок, применяемые в конденсаторах на различные рабочие напряжения, приведены в табл. 10-1.

Таблица 10-1

Толщина бумажных прокладок в сухих
электролитических конденсаторах на различные
рабочие напряжения

Рабочее напряжение, в	Общая толщина прокладки, мм	Число слоев прокладки
Дс 150	90	1 или 2
300	90—100	1 « 2
400	120	2
450	200	2
500	220—250	3

В целях уменьшения габаритов конденсаторов специальную прокладочную бумагу для электролитических конденсаторов комбинируют с более плотной тонкой конденсаторной бумагой. В этом случае общую толщину прокладки, в особенности для конденсаторов на низкие рабочие напряжения, удастся существенно уменьшить.

При необходимости получить лучшие температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь, в качестве прокладок могут быть применены, как было показано в пятой главе, ткани: перкаль, батист, вольта или шелк.

Помимо односекционных конденсаторов, электролитические конденсаторы изготавливаются в виде многосекционных блоков.

Различаются многосекционные блоки, изготавливаемые из нескольких независимых секций, собранных в общий корпус, многосекционные блоки с общим катодом и многосекционные блоки с общим анодом.

Намотка секций для блока с независимыми секциями не отличается от намотки секций для односекционных конденсаторов. Если секции такого блока изготовлены на различные рабочие напряжения, то для предупреждения паразитных утечек между отдельными секциями они должны быть тщательно изолированы друг от друга.

Такая изоляция обычно выполняется обертыванием каждой секции тонкой лакотканью. Однако достаточно надежная изоляция между секциями может быть получена только в конденсаторах, предназначенных для узкого интервала температур, в которых рабочий электролит во всем интервале рабочих температур сохраняет консистенцию вязкой, малотекучей массы.

Многосекционные блоки с общим катодом наматываются на общую оправку и имеют общую катодную пластину и общую прокладку при двух или нескольких отдельных анодных пластинах с независимыми выводами. Схематически такой блок представлен на рис. 10-7, а.

Если секции такого блока предназначены для одинакового рабочего напряжения, то блок работает удовлетворительно и представляет известные преимущества в смысле удобства монтажа, габаритов и стоимости по сравнению с группой отдельных конденсаторов на ту же емкость и то же рабочее напряжение.

Если секции блока с общим катодом изготовлены на разные рабочие напряжения, то такой блок может удовлетворительно работать только в схемах, в которых паразитные утечки между анодными выводами отдельных секций не будут оказывать вредного влияния.

Многосекционные блоки с общим анодом также наматываются на общую оправку, но имеют общую анодную пластину и общую прокладку и две или несколько отдельных катодных пластин с независи-

мыми выводами. Схематически такой блок представлен на рис. 10-7, б.

Блоки конденсаторов с общим анодом могут так же удовлетворительно работать только в том случае, если секции блока включаются на одинаковое рабочее напряжение.

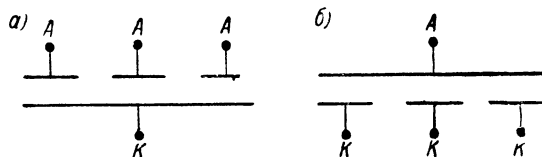


Рис. 10-7. Многосекционные блоки сухих электролитических конденсаторов: а — блок с общим катодом; б — блок с общим анодом

Если секции такого блока предназначены для разных рабочих напряжений, то общий анод блока должен быть формован до напряжения, соответствующего секции на самое высокое рабочее напряжение, что увеличивает и габариты и стоимость блока.

Помимо этого, поскольку катоды секций изготовлены из неформованного алюминия, наличие разности потенциалов между ними будет приводить к протеканию через прокладку, пропитанную электролитом, значительных токов. Эти токи будут вызывать разогрев конденсатора и, кроме того, повлекут за собой формовку катодных пластин, находящихся при повышенном по отношению к электролиту потенциале, что в свою очередь вызовет изменение емкости соответствующих секций.

Изоляция катодов отдельных секций путем введения витков из локоткани после намотки каждой секции не дает надежных результатов, в особенности в морозостойких конденсаторах, в которых применяются маловязкие рабочие электролиты.

Указанные ограничения приводят к тому, что блоки с общим анодом и секциями, предназначенными для разных рабочих напряжений, находят применение в редких случаях.

§ 10-2. Рабочие электролиты и пропитка секций

Рабочие электролиты, применяемые в сухих электролитических конденсаторах, весьма разнообразны по химическому составу и физическим свойствам.

По консистенции рабочие электролиты представляют собой вязкие жидкости или пастообразные составы, пригодные для пропитки во-

локнистых прокладок при комнатной температуре или в нагретом состоянии.

В целях уменьшения последовательного сопротивления и тангенса угла потерь конденсаторов в широком интервале частот следует стремиться к тому, чтобы рабочие электролиты имели возможно малое удельное сопротивление.

Для сохранения постоянства характеристик электролитических конденсаторов при изменениях температуры среды, в которой работает конденсатор, необходимо, чтобы удельное сопротивление электролитов возможно меньше зависело от температуры.

И наконец состав рабочего электролита должен быть выбран так, чтобы во всем интервале рабочих температур напряжение искрения на анодной пластине было выше рабочего напряжения конденсатора.

Химический состав рабочих электролитов должен обеспечивать быстрое образование диэлектрического слоя окиси алюминия на аноде при прохождении через конденсатор постоянного тока.

В рабочем электролите не должны содержаться вещества, образующие ионы, вызывающие коррозионное разрушение алюминия или окиси алюминия.

Рабочий электролит во всем интервале рабочих температур конденсатора не должен сколь-нибудь заметно растворять алюминий и окись алюминия или приводить к гидратации окиси алюминия, вследствие чего логарифм концентрации водородных ионов (pH), электролита должен лежать в довольно узких пределах, вблизи 7.

Как правило, в качестве рабочих электролитов в производстве сухих электролитических конденсаторов применяются сочетания слабых органических и неорганических кислот и солей этих кислот.

В тех случаях, когда эти соединения позволяют получить подходящие по консистенции составы, они применяются непосредственно, но в большинстве случаев ионообразующие вещества растворяются в подходящих растворителях (моно-, ди- или триэтанолаmine или глицерине, этиленгликоле, этиловом спирте или их смесях).

В электролитах первой группы часто применяются соединения ледяной уксусной кислоты, молочной кислоты, виннокаменной кислоты или ароматических кислот (крезол и фенол) и их смесей с борами аммония и аммиаком, а также соединения амидов с аммонийными солями слабых кислот.

При составлении электролитов этой группы добиваются образования аммонийных солей в электролите путем введения в рецептуры кислот и аммиака в виде водного раствора или газа.

Количество воды и аммиака в рецептуре таких электролитов определяет их удельное сопротивление, консистенцию и напряжение искрения.

Ниже приводятся некоторые примеры рецептов электролитов этого типа.

Рецепт 1: 100 г борной кислоты; 175 г ледяной уксусной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $pH = 6,5 \div 7$.

Рецепт 2: 100 г борной кислоты; 90 г ледяной уксусной кислоты; 90 г молочной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $pH = 6,5 \div 7$.

Рецепт 3 : 100 г борной кислоты; 90 г карболовой кислоты; 90 г молочной или ледяной уксусной кислоты. Насыщение газообразным аммиаком до получения $pH = 6,5-7$.

Рецепт 4 : 10 г бората аммония; 90 г формамида.

К электролитам этой же группы должны быть отнесены составы, получаемые сплавлением некоторых солей, каждая из которых в отдельности представляет собой твердое вещество. После плавления охлажденная до комнатной температуры смесь, в зависимости от выбранных компонентов, получает консистенцию от вязкой жидкости до пластичной пасты.

Примерами таких электролитов являются составы:

Рецепт 5 : 100 г уксуснокислого аммония; 25 г лимоннокислого аммония.

Рецепт 6 : 100 г уксуснокислого аммония; 43 г молочнокислого кальция и др.

К числу рабочих электролитов, в которых в качестве растворителей используются моно-, ди- или триэтаноламин, относятся растворы в них или их смеси борной, лимонной, уксусной, молочной или виннокаменной кислот.

В этих соединениях этаноламин ведет себя аналогично аммиаку, образуя этаноламиновые соли, вследствие чего удовлетворительные результаты получаются при двухкомпонентном электролите, составленном из этаноламина и кислоты.

Иногда для придания электролиту пастообразной консистенции в состав рабочего электролита добавляются жирные кислоты, приводящие к образованию мыл.

Приготовление таких электролитов начинают со смешения этаноламина с жирной кислотой; в эту смесь добавляется кислота в количествах, обеспечивающих получение pH несколько ниже 7.

Примеры рецептур таких электролитов приведены ниже.

Рецепт 7 : 100 г борной кислоты; 35 г моноэтаноламина; 30 г олеиновой кислоты.

Рецепт 8 : 100 г виннокаменной кислоты; 125 г моноэтаноламина; 150 г пальмитиновой кислоты.

Наиболее широкое и универсальное применение в производстве сухих электролитических конденсаторов при широком интервале рабочих напряжений находят рабочие электролиты, представляющие собой соединения спиртов с борной кислотой и боратами аммония.

В первые годы после организации производства сухих электролитических конденсаторов в качестве растворителя для рабочих электролитов применялся глицерин, однако позднейшие разработки показали, что электролиты на основе этиленгликоля отличаются значительно меньшей температурной зависимостью вязкости и удельного сопротивления, вследствие чего обеспечивают работу конденсаторов в более широком интервале температур. По этой причине в настоящее время почти исключительное применение находят рабочие электролиты на основе этиленгликоля, в который иногда добавляются этиловый спирт или метилцелозольве (метилгликоль).

При введении борной кислоты в этиленгликоль происходит химическая реакция с образованием гликобората и воды. При повышении

температуры такого состава часть воды испаряется. В зависимости от количества введенной в этиленгликоль борной кислоты и температуры, до которой доведена смесь, в ней содержится большее или меньшее количество воды и избыточного этиленгликоля или борной кислоты. Удельное сопротивление состава в значительной степени определяется содержанием воды и, таким образом, зависит от температуры, до которой нагревался состав, и длительности нагревания.

Составы, полученные соединением борной кислоты и этиленгликоля, не могут применяться в электролитических конденсаторах в ка-

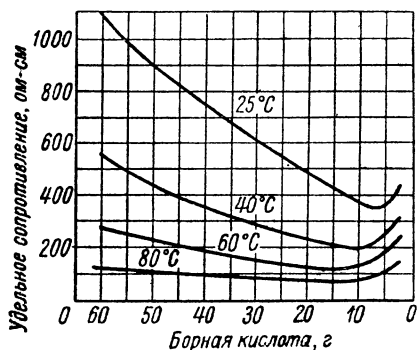


Рис. 10-8. Зависимость удельного сопротивления электролита от содержания борной кислоты при постоянных количествах аммиака и этиленгликоля и постоянной температуре варки

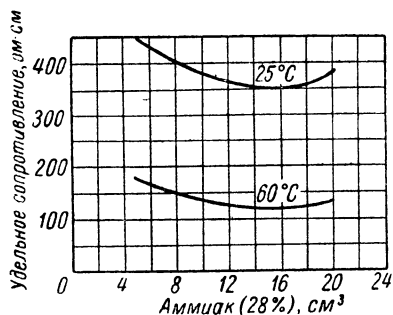


Рис. 10-9. Зависимость удельного сопротивления электролита от содержания аммиака при постоянных количествах этиленгликоля и борной кислоты и постоянной температуре варки

честве рабочих электролитов вследствие их относительно высокого удельного сопротивления.

Для уменьшения удельного сопротивления к смеси борной кислоты и этиленгликоля добавляют аммиак в виде водного раствора или газа.

В результате реакции этих веществ образуется комплексное соединение: аммоний-гликоборат и вода, причем в зависимости от количеств, примененных для соединения борной кислоты и этиленгликоля, в смеси могут остаться избыточные этиленгликоль или борная кислота.

Удельное сопротивление трехкомпонентного состава определяется содержанием в нем аммиака и воды.

При нагревании такого состава частично улетучивается аммиак и испаряется вода, вследствие чего повышается удельное сопротивление.

Температура кипения трехкомпонентного состава зависит от содержания в нем воды. При кипячении состава, по мере испарения воды, температура кипения повышается. Длительным кипячением можно удалить практически полностью всю воду и довести состав до консистенции твердой стеклообразной смолы. Такая смола имеет чрезвычайно высокое удельное сопротивление и является практически диэлектриком.

Таким образом, выбором соотношения этиленгликоля, борной кислоты и аммиака и температуры нагревания смеси можно влиять на консистенцию и удельное сопротивление рабочего электролита.

Характер зависимости удельного сопротивления трехкомпонентного состава от концентрации борной кислоты при постоянных количествах этиленгликоля и аммиака и постоянной температуре нагрева представлен на рис. 10-8. Зависимость удельного сопротивления от концентрации аммиака при постоянных количествах этиленгликоля и борной кислоты и при постоянной температуре нагрева показана на рис. 10-9. Зависимость удельного сопротивления от температуры нагрева при постоянном составе электролита представлена на рис. 10-10.

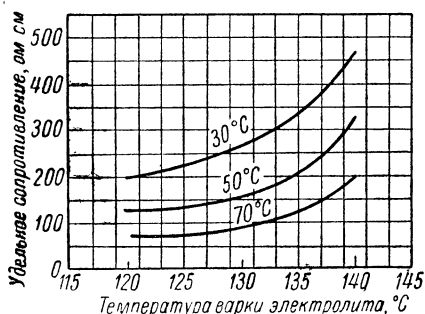


Рис. 10-10. Зависимость удельного сопротивления электролита от температуры варки при постоянном составе

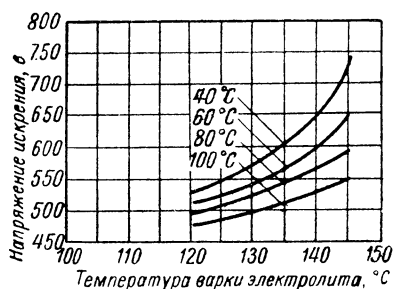


Рис. 10-11. Зависимость напряжения искрения от температуры варки электролита

На рис. 10-11 показана зависимость напряжения искрения алюминиевой пластины, формованной при напряжении 600 в, от температуры, до которой нагревался при варке электролит следующего состава: 100 г этиленгликоля; 140 г борной кислоты; 20 см³ 28% раствора аммиака.

Изучение зависимостей, подобных представленным на рис. 10-8, 10-9, 10-10 и 10-11, позволяет выбрать рецептуры, пригодные для практических целей.

Концентрация борной кислоты выбирается так, чтобы при температуре, при которой производится пропитка секций (70—110° C), рабочий электролит был маловязкой жидкостью, обеспечивающей удовлетворительную пропитку прокладок, а при комнатной температуре — твердой, пастообразной массой, превращающей пропитанную секцию в монолитное твердое тело.

Важнейшие характеристики рабочих электролитов — удельное сопротивление и напряжение искрения — определяются температурой варки электролита; поэтому часто в целях упрощения производства для конденсаторов на все рабочие напряжения применяют рабочий электролит одного и того же состава, изменяя только температуру

его варки, в зависимости от рабочего напряжения конденсаторов, для которых предназначен рабочий электролит.

Примером такого электролита служит следующий состав:

Рецепт 9: 100 г этиленгликоля; 180 г борной кислоты; 270 см³ 25% водного раствора аммиака.

Температура варки этого состава для конденсаторов на различные рабочие напряжения приведена в табл. 10-2.

Таблица 10-2

Зависимость температуры варки рабочего электролита от рабочего напряжения конденсатора

Рабочее напряжение, в	Температура варки, °С	Рабочее напряжение, в	Температура варки, °С
До 50	116	Выше 300 до 450	129
Выше 50 до 150 . .	122	» 450 » 500	130
» 150 » 300 . .	127	» 500 » 600	132

При уменьшении содержания борной кислоты и аммиака можно получить электролиты, сохраняющие концентрацию вязкой жидкости и при комнатной температуре.

Примером такого электролита служит состав:

Рецепт 10: 100 г этиленгликоля; 110 г борной кислоты; 60 см³ 25 % водного раствора аммиака.

Зависимость основных характеристик этого электролита от температуры варки приведена в табл. 10-3.

Таблица 10-3

Влияние температуры варки электролита по рецепту 10 на основные характеристики

Наименование характеристики	Температура варки, °С		
	132	138	145
Удельное сопротивление при 20° С, ом·см	6000—12000	15000—20000	60000—100000
Напряжение искрения на алюминиевом аноде, формованном при 500 в:			
при +60° С	500	540	580
» +20° С	600	610	640

Этот электролит при температуре варки 132° С может применяться для конденсаторов на рабочие напряжения до 450 в и при температурах варки 138° С и 145° С — до 500 и 550 в соответственно.

Следует указать, что приведенные значения температур варки электролитов носят приближенный характер. Свойства рабочего электролита зависят, как установлено выше, от количества воды, оставшейся в составе. Вследствие этого на характеристики электролита,

наряду с температурой варки, оказывают влияние форма и объем варочного бака, мощность нагревателя и скорость подъема температуры, способ перемешивания электролита при варке и т. п.

Соответственно этому при изменении указанных условий приготовления рабочего электролита должна корректироваться и температура, при которой заканчивается варка электролита.

При варке электролита в варочный котел загружают отмеренные количества этиленгликоля и борной кислоты, и смесь нагревают при тщательном размешивании до $40\text{--}45^\circ\text{C}$.

При этой температуре в бак доливают небольшими порциями необходимое количество водного раствора аммиака, продолжая размешивать состав.

После введения аммиака продолжают нагревание состава до установленной температуры, непрерывно его размешивая.

Когда температура состава достигнет установленного значения, выключают подогрев, и электролит сливают в закрытые баки для хранения.

Для нагревания рабочего электролита при варке лучше всего применять паровые обогреватели или газовые горелки.

Материалы, применяемые для приготовления рабочих электролитов, должны подвергаться самой тщательной проверке на соответствие требованиям технических условий и в особенности на отсутствие ионов хлора и $\text{SO}_4^{''}$.

Варка и хранение рабочих электролитов должны производиться в тщательно очищенной алюминиевой или эмалированной посуде, в сухих, чистых помещениях, с соблюдением всех возможных мер предохранения электролитов от загрязнения посторонними газообразными, жидкими и твердыми веществами.

При варке электролитов должны точно соблюдаться установленные рецепты, времена нагрева и конечные температуры.

Контроль пригодности готового электролита осуществляется измерением напряжения искрения на стандартной пластине, формованной при определенном напряжении, и измерением удельного сопротивления при определенной температуре.

Помимо этого, для контроля готового электролита может быть использовано значение логарифма концентрации водородных ионов (рН) при определенной температуре, так как эта величина определяется как составом электролита, так и температурой варки.

Электролиты рассмотренных составов могут применяться при изготовлении конденсаторов, предназначенных для работы в интервале температур от -10° до $+70\text{--}+85^\circ\text{C}$.

При температуре ниже -10°C эффективная емкость и последовательная эквивалентная емкость конденсаторов с электролитами рассмотренных составов быстро падает, а тангенс угла потерь возрастает, что делает такие конденсаторы непригодными для эксплуатации при низких температурах.

Как показали исследования, рассмотренные в пятой главе, одной из основных проблем создания конденсаторов, сохраняющих емкость

при низких температурах и повышенных частотах, является разработка электролитов, имеющих низкое удельное сопротивление, мало изменяющееся в широком интервале температур, и не кристаллизующихся в порах прокладки при самых низких температурах эксплуатации.

Такие электролиты могут быть получены увеличением содержания в них воды или введением в состав рабочих электролитов одноатомных спиртов (этилового спирта) и уменьшением их концентрации по борной кислоте.

Примером электролита с повышенным содержанием воды является:

Рецепт 11: 100 см³ этиленгликоля; 60 г борной кислоты и 17 см³ 25% водного раствора аммиака. Температура варки 128° С. Электролит пригоден для конденсаторов на рабочее напряжение 400—450 в.

Примерами электролитов для морозостойких конденсаторов, содержащих этиловый спирт, являются исследованные С. С. Гутиным [Л. 74 и 75] составы:

Рецепт 12: 1 кг электролита по рецепту 10 с температурой варки 132° С; 1 кг этиленгликоля; 1,5 л этилового спирта.

Этот состав имеет удельное сопротивление при + 20° С от 900 до 1400 ом·см, а при — 60° С — от $2 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5$ ом·см и пригоден для применения в конденсаторах на рабочие напряжения от 8 до 450 в.

Рецепт 13: 1 кг электролита по рецепту 10 с температурой варки 138° С; 0,5 л этилового спирта.

Этот состав имеет удельное сопротивление при + 20° С от 2000 до 3500 ом·см, а при — 40° С — от $8 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$ ом·см и пригоден для применения в конденсаторах на 500 в рабочего напряжения.

Поскольку температура кипения этилового спирта равна 78° С, он относительно легко улетучивается из рабочих электролитов, что создает опасность изменения состава электролитов при эксплуатации конденсаторов в условиях повышенной температуры окружающей среды, если корпуса конденсаторов недостаточно надежно уплотнены.

Вследствие этого существует стремление заменить этиловый спирт в рецептурах электролитов для морозостойких конденсаторов растворами с более высокой температурой кипения.

Одним из таких заменителей этилового спирта является метилцелозолье (метилгликоль), имеющий температуру кипения 120° С.

Замена этилового спирта в рабочих электролитах метилгликолем делает их более стабильными при воздействии высоких температур.

Следует указать, что недостатком метилгликоля является его токсичность, вследствие чего рабочие места, на которых он применяется, должны быть оборудованы специальными вытяжными шкафами.

Рабочие электролиты для морозостойких конденсаторов готовятся растворением пастообразных или вязких этиленгликолевых электролитов в соответствующих растворителях.

Растворение производится при комнатной температуре или после предварительного разогрева пастообразных и вязких этиленгликолевых электролитов до 40—50° С.

Приготовленные электролиты должны храниться в чистой, сухой, тщательно закупоренной посуде, лучше всего в стеклянных бутылках с притертыми пробками.

Следует иметь в виду, что электролиты для морозостойких конденсаторов легко воспламеняются, вследствие чего при обращении с ними необходимо строго соблюдать меры пожарной безопасности.

При изготовлении рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов следует применять свежие, проверенные по всем характеристикам пастообразные или вязкие этиленгликолевые электролиты и растворители, удовлетворяющие всем требованиям технических условий.

Контроль рабочих электролитов для морозостойких конденсаторов производится измерением удельного сопротивления при температурах — 40 и — 60° С и определением напряжения искрения на стандартной пластине, формованной при определенном напряжении.

Введение рабочего электролита в прокладку конденсатора может производиться при намотке секций, как это было показано в предыдущем параграфе.

Более совершенным и производительным методом является пропитка секций, намотанных на станках с сухими прокладками.

Перед пропиткой секции должны быть подсушены в течение 2—3 ч при температуре 90—95° С. Пропитка может производиться погружением секций в электролит, приведенный в жидкое состояние нагреванием.

При пропитке этим способом лучше всего пользоваться двумя баками, соединенными трубой с краном. Оба бака должны быть снабжены обогревом и расположены на разных уровнях так, чтобы электролит мог перетекать из одного бака в другой самотеком. В нижнем баке секции устанавливаются вертикально в специальных корзинах. При переливании в этот бак электролита из верхнего бака, уровень электролита в секциях вследствие действия капиллярных сил устанавливается несколько выше уровня электролита в баке. Скорость перепуска электролита из верхнего бака в нижний должна быть подобрана так, чтобы в течение всей пропитки сохранилась разность уровней электролита в секциях и баке. При такой пропитке электролит поднимается в секциях снизу вверх, чем исключается образование в секциях воздушных полостей и пузырей.

Эффективность пропитки может быть повышена применением вакуума.

При пропитке под вакуумом конденсаторные секции подвергаются предварительной сушке в вакуумном баке при температуре 60—80° С и остаточном давлении 15—20 мм рт. ст. в течение 0,5—1,5 ч (в зависимости от габаритов).

Затем в бак впускается электролит, нагретый до температуры, при которой он становится жидким. Секции выдерживаются в электролите в течение 15—20 мин. После этого давление в баке повышается до 0,75—1 ат и секции оставляются под этим давлением в течение 15 мин.

Число таких циклов варьируется в зависимости от размеров секции и вязкости электролита от 1 до 10.

Применяется также пропитка секций рабочим электролитом в центрифугах.

Схематический разрез центрифуги для пропитки представлен на рис. 10-12. В таких центрифугах в обогреваемом паром кожухе вращается барабан, в котором устанавливаются алюминиевые корзины с высушенными секциями, расположенными, как показано на рисунке.

Барабан приводится во вращение, и по достижении им полного числа оборотов в верхнее отверстие барабана заливается электролит, доведенный нагреванием до жидкого состояния.

Давление центробежных сил, которыми электролит продавливается через секцию, может быть вычислено по формуле:

$$p = \rho \omega^2 r l, \quad (10-3)$$

где

ρ — плотность электролита,

ω — угловая скорость вращения барабана,

r — расстояние от оси вращения до середины секций и

l — длина секции.

Как видно из формулы (10-3), это давление пропорционально квадрату угловой скорости вращения. Обычно центрифуги для пропитки используются при 2000 об/мин.

Если принять плотность электролита $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, расстояние $r = 50 \text{ см}$ и длину секции $l = 10 \text{ см}$, то в этих условиях пропитка секции происходит при давлении $0,1 \text{ кг/см}^2$.

При таких значениях давления хорошая пропитка секций достигается через несколько десятков минут.

После окончания пропитки барабан останавливается, и электролит сливается через нижнее отверстие в запасный бак, а корзины с секциями выгружаются из центрифуги.

При пропитке секций пастообразными или вязкими этиленгликолевыми электролитами они разогреваются до $100\text{--}110^\circ \text{C}$, пропитка электролитами, разбавленными этиловым спиртом и метилгликолем, в зависимости от их консистенции, производится при температуре от $+20$ до $+60^\circ \text{C}$.

Те электролиты, которые содержат летучие растворители (спирт, метилгликоль) или подвергаются при пропитке нагреванию, довольно быстро изменяют свой состав из-за испарения летучих компонентов и воды, вследствие чего их удельное сопротивление возрастает.

Для того чтобы изменение свойств электролита не отразилось на характеристиках конденсаторов, после 2—3 пропиток, а для некоторых электролитов после каждой пропитки, необходимо добавлять в них испарившиеся вещества.

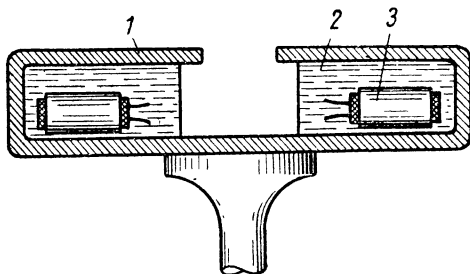


Рис. 10-12. Схема центрифуги для пропитки секций сухих электролитических конденсаторов

1 — вращающийся корпус; 2 — электролит; 3 — секция

Восстановление пастообразных и вязких этиленгликолевых электролитов производится добавлением в использованные порции электролита дистиллированной воды, этиленгликоля и аммиака и повторной их варкой до установленной температуры. Поскольку остаточное количество воды и аммиака в электролите определяется конечной температурой варки, количество этих веществ, которое должно быть добавлено для восстановления отработанного электролита, жестко не нормируется и определяется в зависимости от состава электролита опытным путем.

Восстановленные рабочие электролиты проверяются по всем тем характеристикам, по которым производится проверка свежизготовленных электролитов. При благоприятных результатах проверки эти электролиты вновь употребляются для пропитки секций.

§ 10-3. Сборка и вторичная формовка конденсаторов

Пропитанные секции должны храниться в условиях, не допускающих поглощения ими паров воды из воздуха. Для этой цели секции конденсаторов укладываются в пакеты, обернутые чистой пропитанной парафином бумагой или лакотканью, и хранятся в уплотненных резиной металлических ящиках.

Секции, пропитанные электролитом, содержащим значительное количество летучих растворителей, должны быть защищены при хранении не только от увлажнения, но и от потери растворителей.

Для предупреждения испарения летучих растворителей и высыхания секций можно применять хранение секций в закрытых сосудах, залитых рабочим электролитом.

Для защиты секций от загрязнений и увлажнения и для предупреждения испарения летучих составляющих из рабочего электролита при эксплуатации конденсаторов, они помещаются в корпуса.

В зависимости от условий работы конденсаторов применяются цилиндрические алюминиевые корпуса с пластмассовыми крышками, уплотненными на резиновых прокладках, пластмассовые корпуса и стальные луженые герметизированные корпуса со стеклянными изоляторами.

Наиболее распространенными в массовом производстве являются цилиндрические алюминиевые корпуса, изображенные на рис. 4-4.

Металлические корпуса перед сборкой должны быть тщательно обезжирены и промыты в проточной водопроводной и теплой чистой воде и высушены.

При сборке конденсаторов секция устанавливается в корпус и укрепляется в нем. Во многих случаях пространство между стенками корпуса и секций и торец секции заливаются заливочной массой. Между торцом секции и крышкой должен оставаться буферный воздушный слой.

Поскольку в электролитическом конденсаторе при прохождении через него тока выделяются газы, скопление их может привести к значительному повышению давления внутри корпуса.

Для оценки величины этого давления положим, что при прохождении тока через электролит у катода выделяется водород, а на гра-

нице между электролитом и оксидным слоем — кислород, в соответствии с первым законом Фарадея.

Количества выделившихся газов могут быть вычислены по формулам:

$$m_H = \mathcal{E}_H It; \quad m_O = \mathcal{E}_O It, \quad (10-4)$$

где

m_H и m_O — количества водорода и кислорода в г;

$\mathcal{E}_H$ и $\mathcal{E}_O$ — электрохимические эквиваленты водорода и кислорода в г/к;

I — сила тока в а-и

t — время в сек.

В результате прохождения тока I в течение времени t в буферном объеме корпуса, который мы обозначим через $\mathfrak{B}$, соберется $m_H + m_O$ граммов гремучего газа. Давление, которое разовьется в корпусе может быть вычислено по формуле Клапейрона:

$$p = \frac{(m_H + m_O) RT}{\mathfrak{B} \mu}. \quad (10-5)$$

В этом уравнении

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура и

μ — молекулярный вес гремучего газа.

Подставляя в уравнение (10-5) значения m_H и m_O , найдем:

$$p = \frac{(\mathcal{E}_H + \mathcal{E}_O) I R T t}{\mathfrak{B} \mu}. \quad (10-6)$$

Электрохимический эквивалент водорода $\mathcal{E}_H = 0,0104 \cdot 10^{-3}$ г/к, электрохимический эквивалент кислорода $\mathcal{E}_O = 0,083 \cdot 10^{-3}$ г/к, молекулярный вес гремучего газа $\mu = 18$. Подставляя эти величины, а также значение универсальной газовой постоянной $R = = 8,310^7$ эрг/мол·град в уравнение (10-6), получим:

$$p = 4,19 \cdot 10^2 \frac{ItT}{\mathfrak{B}} \text{ [дин/см}^2\text{]}, \quad (10-7)$$

причем в этом уравнении сила тока должна быть выражена в а, время — в сек, температура — в градусах Кельвина и объем в см³.

Подсчет по этому уравнению показывает, что если при температуре +70° ток утечки в конденсаторе будет иметь значение 0,5 ма, то после 250 ч работы в таких условиях давление внутри корпуса конденсатора достигнет приблизительно 10 кг/см² ($\mathfrak{B}$ принято равным 6 см³).

Таким образом, через промежутки времени, значительно меньшие, чем нормальный срок службы электролитического конденсатора, внутри корпуса могут развиваться давления, которые способны привести к его разрушению.

Для предупреждения взрывов в некоторых конструкциях корпусов предусматриваются в крышке или стенке корпуса клапанные уст-

ройства в виде отверстий, затянутых резиновой мембраной или закупоренных пробкой.

Однако уплотнение конденсатора резиной или заливочными массами не представляет собой герметизации, через которую не могло бы выравниваться избыточное давление внутри корпуса, устанавливающееся с течением времени при прохождении тока через конденсатор, вследствие чего от устройства клапанов в сухих конденсаторах рассмотренной конструкции в настоящее время в большинстве случаев отказываются.

Электролитические конденсаторы в алюминиевых корпусах, уплотненные заливкой секции или завальцовкой крышек на резиновых

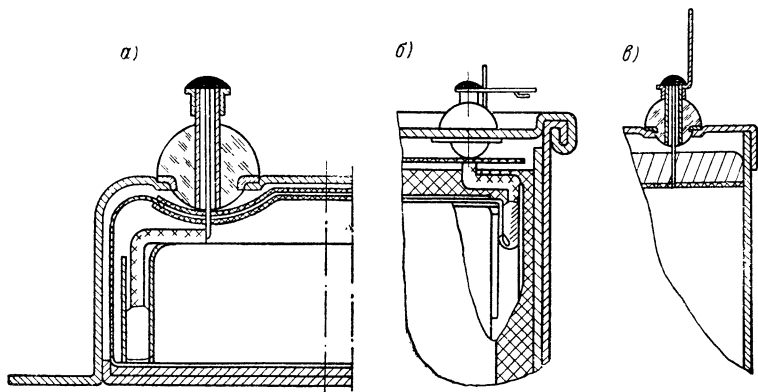


Рис. 10-13. Герметизированные электролитические конденсаторы

прокладках, достаточно хорошо изолированы от поглощения воды из внешней среды и от потерь летучих фракций электролита вследствие испарения во внешнюю среду. Конденсаторы такой конструкции пригодны для эксплуатации в условиях повышенной влажности и повышенной температуры.

Однако для наиболее ответственных применений в аппаратуре, подвергающейся эксплуатации и длительному хранению в тяжелых климатических условиях, применяют иногда методы вакуумплотной герметизации секций электролитических конденсаторов в металлических корпусах.

Устройство различных типов электролитических конденсаторов в герметизированных корпусах изображено на рис. 10-13.

Корпуса на рис. 10-13, а и б представляют собой луженые железные коробки с впаянным стеклянным изолятором.

При сборке конденсаторов в эти корпуса к анодному и катодному выводам приклепываются алюминиевой заклепкой гибкие изолированные проводники. Места склепки обертываются изоляционным материалом. Секция конденсатора изолируется от корпуса пропитанной бумагой и для закрепления в корпусе и улучшения теплоотвода

заливается заливочной массой. Облуженный конец проводника, соединенного с анодным выводом, пропускается в трубку изолятора, а проводник, соединенный с катодным выводом, припаивается к стенке корпуса.

После сборки конденсатора припаивается дно (корпус рис. 10-13, а) или закатывается и припаивается крышка (корпус рис. 10-13, б). Окончательная герметизация корпуса производится запаиванием отверстия трубочки изолятора, через которую пропущен положительный вывод конденсатора, одновременно с припайкой к ней контактного лепестка.

Для осуществления контакта с отрицательной обкладкой на корпусе имеется специальный лепесток, приваренный или припаянный к корпусу.

Сборка конденсаторов в герметизированных корпусах типов, показанных на рис. 10-13, а и б, представляет известные трудности вследствие необходимости осуществить возможно более тщательную изоляцию секции от стенок корпуса.

Конструкция рис. 10-13, в не имеет этого недостатка. В этой конструкции применяется цилиндрический алюминиевый корпус. Поверхность его верхней части покрывается в специальном процессе пояском из меди и цинка, к которому после облуживания припаивается железная крышка со стеклянным изолятором. Внутренняя сборка секций в этом конденсаторе аналогична сборке секции в уплотненном алюминиевом корпусе с той разницей, что анодный вывод соединяется с запаянной трубочкой изолятора, на которой крепится выводной лепесток.

В вакуумплотно герметизированных конденсаторах выравнивание избыточного давления, возникающего при эксплуатации, невозможно. Вследствие этого срок службы конденсатора до нарушения герметичности оценивается вычислением по формуле (10-6) времени, в течение которого давление достигает критического значения, разрушающего корпус.

Для предупреждения взрыва после рассчитанного времени эксплуатации или в результате случайных перегрузок в некоторых случаях в стенке или крышке корпуса также устраивается клапан. В конденсаторах герметизированной конструкции клапан представляет собой отверстие небольшого диаметра, под которое подпаяна тонкая луженая медная фольга. Диаметр отверстия и толщина фольги должны быть подобраны таким образом, чтобы клапан пробивался при давлениях несколько меньших, чем критическое давление, разрушающее корпус.

Опыт эксплуатации показал, что и при отсутствии предохранительного клапана разрушение паяных корпусов не происходит в виде взрыва, так как при достижении критического давления внутри корпуса герметизация нарушается по одному из паяных швов. Таким образом, паяные швы создают слабые места в корпусе, которые выполняют функции предохранительного клапана.

После нарушения герметичности корпуса электролитический конденсатор не выходит немедленно из строя.

Однако вследствие того, что секция конденсатора становится доступной внешним воздействиям, при эксплуатации или хранении в условиях повышенной влажности или повышенной температуры характеристики конденсатора довольно быстро ухудшаются.

Промежуточными по степени уплотнения являются конденсаторы в корпусах из термопластичной пластмассы.

Если в качестве материала для изготовления корпуса выбрать пластмассу с малым коэффициентом влагопроницаемости и высокой механической прочностью, обеспечивающей надежное сцепление с запрессованной металлической арматурой, то путем сваривания при нагревании крышки с корпусом можно создать надежное уплотнение секции электролитического конденсатора внутри корпуса.

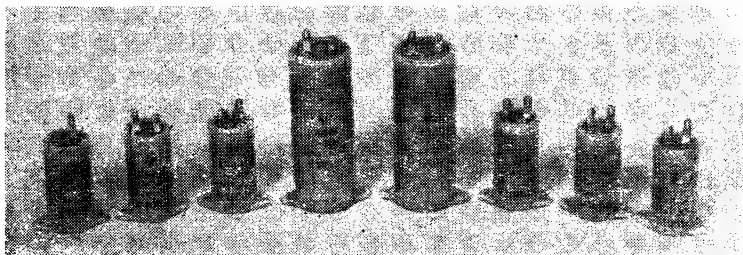


Рис. 10-14. Электролитические конденсаторы в пластмассовом корпусе

Конденсаторы в корпусах такого типа изображены на рис. 10-14. Преимуществом конденсаторов в пластмассовых корпусах является надежная высокая изоляция обоих выводов от шасси аппаратуры.

Операции по заготовке анодов, намотке и пропитке секций и сборке конденсаторов приводят к некоторым повреждениям оксидного слоя, отложенного на аноде при первичной формовке, вследствие чего конденсаторы после сборки должны быть подвергнуты вторичной формовке.

Вторичная формовка конденсаторов негерметичной конструкции может производиться как после окончательной сборки, так и до закатки крышки. Вторичная формовка конденсаторов в герметизированных корпусах должна производиться до запайки отверстий в трубочках изоляторов.

Вторичная формовка электролитических конденсаторов заключается во включении их на постоянное напряжение, которое медленно поднимается до значения, превосходящего номинальное рабочее напряжение на 5—20%, и в выдержке при этом напряжении в течение времени, достаточного для того, чтобы ток утечки конденсаторов уменьшился до заданных значений.

При подъеме напряжения контролируют силу тока в конденсаторах и ограничивают ее величиной, при которой не происходит сколько-нибудь значительного их разогрева.

Рациональным способом вторичной формовки является включение ряда конденсаторов, каждый из которых соединен последовательно с сопротивлением по схеме рис. 10-15, под напряжение, несколько превосходящее номинальное рабочее, и в выдержке их в такой схеме в течение определенного времени.

Величина сопротивления, включаемого последовательно с каждым конденсатором, выбирается так, чтобы сила тока через конденсатор не приводила к его разогреву. Напряжение, накладываемое при вторичной формовке, устанавливается таким образом, чтобы к концу формовки распределение напряжения между конденсаторами и сопротивлениями обеспечивало на конденсаторе напряжение, превышающее номинальное рабочее на 5—20%.

Так, например, если вторичной формовке подвергаются конденсаторы на рабочее напряжение 450 в, допускаемая наибольшая сила тока, при которой не возникает разогрева, равна 5 ма, а к концу формовки сила тока утечки должна быть порядка 0,5 ма, то напряжение, накладываемое на схему, и величина последовательного сопротивления определяются из уравнений:

$$U = 495 + 0,5 \cdot 10^{-3} R;$$

$$\frac{U}{R} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Решение этих уравнений дает: $U = 550$ в и $R = 110\,000$ ом.

Поскольку в первые минуты после включения и при коротких замыканиях в конденсаторе все приложенное напряжение накладывается на сопротивление, мощность его устанавливается по формуле:

$$W = \frac{U^2}{R}.$$

Для гарантированной работы схемы в рассмотренном примере сопротивление должно иметь мощность около 3 вт.

Вторичная формовка ведется в шкафах с полками, на которых расположены контактные устройства. Для ускорения вторичной формовки иногда эту операцию проводят при температуре $+60 \div +85^\circ \text{C}$. Вследствие этого шкафы снабжаются обогревом, позволяющим в течение всего периода формовки или на определенных этапах повышать и поддерживать в них необходимую температуру.

На рис. 10-16 изображены термостенды, применяемые в промышленном производстве для вторичной формовки.

В табл. 10-4 приведены напряжения и ориентировочные времена вторичной формовки конденсаторов на различные рабочие напряжения.

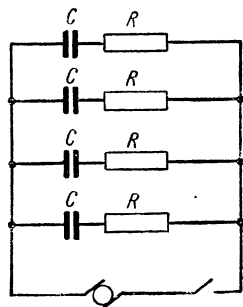


Рис. 10-15. Схема включения электролитических конденсаторов для вторичной формовки

После вторичной формовки производится проверка характеристик конденсаторов и их маркировка. Конденсаторы, токи утечки которых не удовлетворяют требованиям, подвергаются повторной вторичной формовке. У герметизированных конденсаторов запаиваются отверстия в трубочках изоляторов и они подвергаются проверке на герметичность путем погружения в нагретый до 80—90° С этиленгликоль.



Рис. 10-16. Термостенды для вторичной формовки электролитических конденсаторов

Поскольку при проверке герметичности и сушке после окраски герметизированные конденсаторы нагреваются без напряжения, после этих операций их подвергают повторной кратковременной формовке с выдержкой под напряжением в течение 2—4 ч.

Таблица 10-4

Напряжения и ориентировочная продолжительность вторичной формовки электролитических конденсаторов

Рабочее напряжение конденсаторов, в	Напряжение вторичной формовки, в	Ориентировочная продолжительность подъема напряжения, ч	Ориентировочная продолжительность выдержки при полном напряжении вторичной формовки, ч
8	10	1—2	2—3
12	14	1—2	2—3
20	25	1—2	2—3
30	35	1,5—3	2—3
50	60	1,5—3	3—4
150	165	2—3	4—5
300	330	3—4	6—7
400	440	4—5	10—12
450	495	5—6	10—15
500	525	6—8	12—18

СОВРЕМЕННЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

§ 11-1. Полярные алюминиевые электролитические конденсаторы для радиотехнической аппаратуры

Наиболее широко в мировой практике распространены полярные алюминиевые электролитические конденсаторы в цилиндрических алюминиевых корпусах с отрицательным полюсом, присоединенным к корпусу.

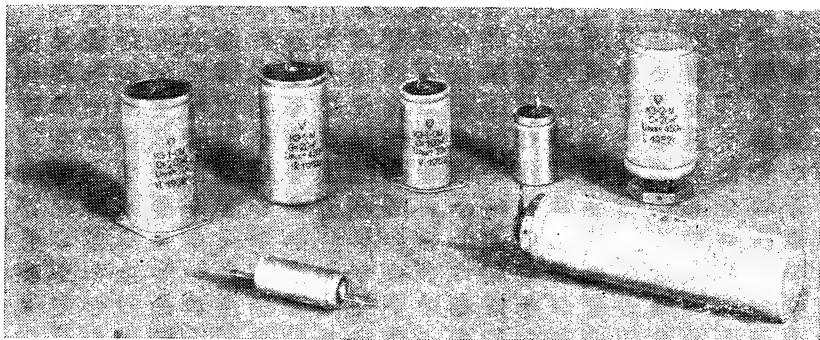


Рис. 11-1. Сухие алюминиевые электролитические конденсаторы типа КЭ

В Советском Союзе конденсаторы такой конструкции выпускаются в массовом производстве для применения в профессиональной аппаратуре и аппаратуре широкого применения.

Как правило, зарубежные алюминиевые электролитические конденсаторы предназначены для работы в одном из следующих диапазонов температуры: от -10 до $+85^{\circ}\text{C}$, от -10 до $+70^{\circ}\text{C}$ и от -10 до $+55^{\circ}\text{C}$.

В Советском Союзе выпускаются четыре группы конденсаторов для разных диапазонов температуры, обозначаемые ОМ, ПМ, М и Н.

К группам ОМ и ПМ относятся конденсаторы с гладкими или слабо травленными анодами. Конденсаторы этих групп имеют увеличенные габариты, вследствие чего допускают относительно высокую пульсацию переменного тока и пригодны для работы в диапазонах температур от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$ (группа ОМ) и от -50 до $+60^{\circ}\text{C}$ (группа ПМ).

К группам М и Н относятся конденсаторы с травленными анодами. Конденсаторы этих групп имеют уменьшенные габариты, они предназначены для работы в диапазонах температур от -10 (группа Н) или -40 (группа М) до $+60$ — 70°C .

На рис. 11-1 представлен внешний вид электролитических конденсаторов типа КЭ, выпускаемых по ГОСТ.

Усовершенствование технологии и материалов позволили в настоящее время существенно уменьшить габариты и упростить кон-

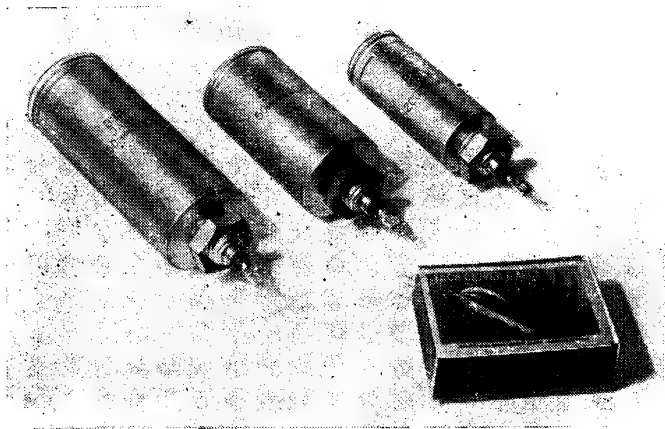


Рис. 11-2. Алюминиевые электролитические конденсаторы типа ЭА-1

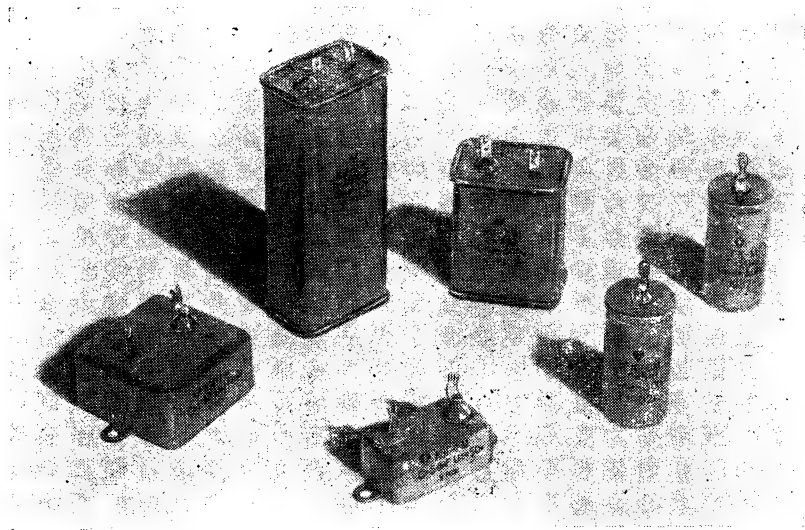


Рис. 11-3. Герметизированные алюминиевые электролитические конденсаторы

струкцию цилиндрических алюминиевых электролитических конденсаторов.

Конденсаторам новой серии присвоено наименование — тип ЭА-1, внешний вид такого конденсатора представлен на рис. 11-2.

Для длительной эксплуатации и хранения в условиях высокой влажности и пониженного давления окружающей среды выпускаются также конденсаторы в герметизированных корпусах типов КЭГ и ЭГЦ. Внешний вид этих конденсаторов представлен на рис. 11-3.

Сопоставление удельных емкостей и весов, достигаемых в алюминиевых электролитических конденсаторах этих типов, приведено в табл. 11-1.

Таблица 11-1

Сравнение удельных емкостей и весов конденсаторов типов КЭ, ЭА-1, КЭГ и ЭГЦ

Номинальное рабочее напряжение <i>в</i>	КЭ, группа ОМ		КЭ, группа М		ЭА-1, группа М		КЭГ, группа М		ЭГЦ, группа М	
	уд. емкость, мкф/см ³	уд. вес, г/мкф	уд. емкость, мкф/см ³	уд. вес, г/мкф	уд. емкость, мкф/см ³	уд. вес, г/мкф	уд. емкость, мкф/см ³	уд. вес, г/мкф	уд. емкость, мкф/см ³	уд. вес, г/мкф
450	0,19	7,6	0,38	3,8	1,0	1,0	0,38	5,5	0,35	4,2
300	0,37	4,5	0,95	1,6	2,3	0,8	0,60	2,3	0,85	1,7
150	0,51	3,4	1,66	1,1	3,6	0,45	1,35	1,4	2,4	0,9
50	0,97	1,5	2,5	1,0	10,0	0,15	2,4	0,57	6,3	0,87
30	1,94	0,7	5,0	0,33	—	—	6,1	0,23	12,3	0,12
12	—	—	10,0	0,2	42	0,035	13	0,15	34,0	0,032

Конденсаторы этих массовых серий перекрывают диапазон емкостей от 2 до 5000 мкф на рабочие напряжения от 6 до 500 в.

Величина амплитуды пульсации напряжения переменного тока частоты 50 гц, накладываемого на напряжение постоянного тока по нормам ГОСТ, не должна превышать значений, приведенных в табл. 11-2.

При частотах выше 50 гц амплитуда пульсации должна уменьшаться. Обычно нормируют уменьшение амплитуды пульсации обратно пропорционально частоте переменного тока.

По электрическим характеристикам конденсаторы этих универсальных серий удовлетворяют требованиям публикации № 103 Международной Электротехнической Комиссии, приведенным в главе четвертой.

В разработках массовых серий отечественных электролитических конденсаторов уделялось значительное внимание их морозостойкости.

Вследствие этого советские технические условия допускают уменьшение емкости при крайней отрицательной рабочей температуре не более, чем на 50% по отношению к значению емкости при 20°С, что

Максимальные напряжения пульсации частоты 50 гц для конденсаторов различных типов

Группа конденсаторов		ОМ и ПМ								М и Н										
		8	12	20	30	50	150	300	400	450	8	12	20	30	50	150	300	400	450	500
Номинальное рабочее напряжение постоянного тока, в																				

Допустимое максимальное значение составляющей напряжения переменного тока частоты 50 гц в процентах от номинального рабочего напряжения	при номинальных емкостях конденсаторов, мкф	2—20	25	10	15	10		
		30—100	15	8	—	10	6	—
		свыше 100	8	—	15	—		

несколько жестче, чем это предусмотрено публикацией № 103 МЭК. Этим же объясняется и смещение диапазонов рабочих температур у советских электролитических конденсаторов в сторону отрицательных температур.

В настоящее время проведены разработки, позволяющие повысить верхний предел рабочей температуры до $+85^{\circ}\text{C}$.

Широкое применение полупроводниковых приборов в радиоэлектронной аппаратуре привело к созданию и освоению в промышленном производстве специальных серий малогабаритных электролитических конденсаторов на низкие рабочие напряжения, соразмерных с полупроводниковыми приборами, конструктивно приспособленных для механизированного монтажа в схемы.

В Советском Союзе для этой цели выпускаются конденсаторы в цилиндрических корпусах с осевыми проволочными выводами (типы ЭМ и ЭМИ) и с проволочными выводами, выступающими с одного торца.

Внешний вид конденсаторов этих типов представлен на рис. 11-4 и 11-5.

Конденсаторы этих типов устанавливаются проволочными выводами в гнезда печатной схемы и припаиваются к ним.

Малогабаритные конденсаторы для аппаратуры с полупроводниковыми приборами выпускаются на рабочие напряжения 4—100 в емкостью от 0,5 до 50 мкф.

Применение травленной фольги, свинцово-оловянных катодов и специальных прокладочных материалов обеспечивает в этих конден-

саторах весьма малые габариты и веса [Л. 76]. Так, например, конденсатор типа ЭМ на рабочее напряжение 6 в емкостью 10 мкф имеет

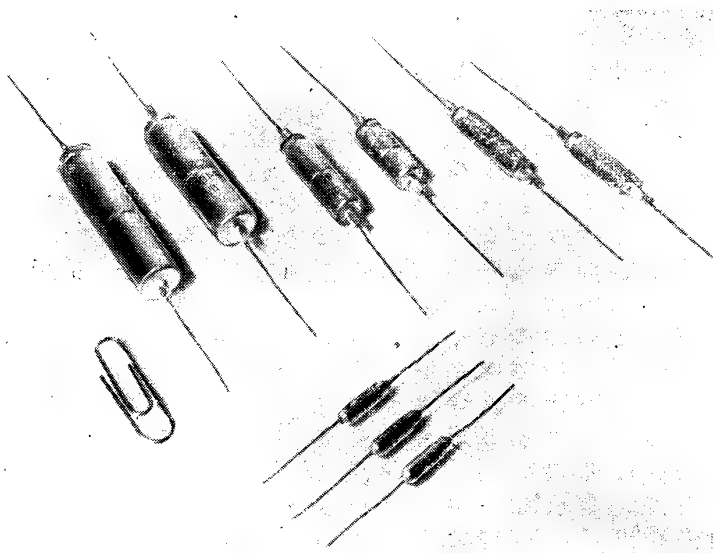


Рис. 11-4. Малогабаритные электролитические конденсаторы типов ЭМ и ЭМИ

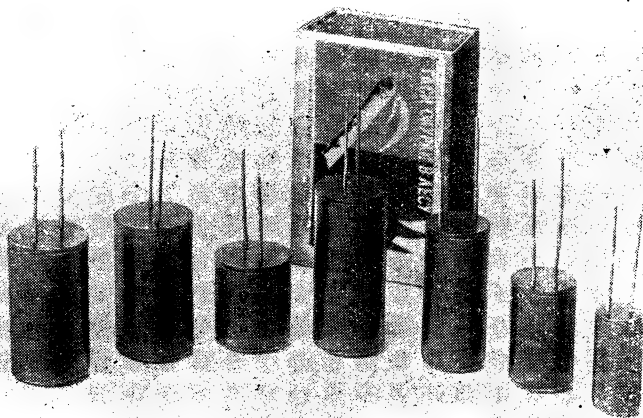


Рис. 11-5. Малогабаритные электролитические конденсаторы для печатного монтажа

диаметр 4,5 мм, длину 18 мм и весит не более 2,5 г, конденсатор на рабочее напряжение 4 в емкостью 50 мкф имеет диаметр 8,5 мм, длину 35 мм и весит не более 4,5 г и т. п. Конденсатор типа ЭМИ на рабочее

напряжение 3 в емкостью 10 мкф имеет диаметр 3 мм, длину 10,5 мм и весит 0,7 г.

К числу малогабаритных полярных алюминиевых электролитических конденсаторов относятся разработанные Л. Г. Годес беспрокладочные конденсаторы. Устройство этих конденсаторов характеризуется тем, что взамен волокнистой прокладки — носителя рабочего электролита — используются пористые слои гидроокиси алюминия, образующиеся при формовке в серной кислоте на анодной и катодной обкладках конденсатора.

Вследствие малой толщины слоев гидроокиси алюминия (суммарная толщина слоев на аноде и катоде около 5—6 мк) габариты и последовательное сопротивление конденсаторов заметно уменьшены по сравнению с конденсаторами, имеющими прокладку из бумаги или ткани.

Малое последовательное сопротивление определяет также значительно лучшие температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь беспрокладочных конденсаторов. Помимо этого, отсутствие прокладки устраняет источник загрязнения рабочего электролита ионами хлора, что обеспечивает малые токи утечки таких конденсаторов.

Преимущества беспрокладочных конденсаторов наиболее отчетливо проявляются при низких рабочих напряжениях.

§ 11-2. Электролитические конденсаторы для установок импульсного освещения

Широкое использование газоразрядных ламп импульсного действия для целей фотографирования и сигнализации привело к потребности в специальных дешевых малогабаритных конденсаторах с большим значением запасаемой энергии на единицу объема и веса.

Теоретическое значение удельного объема конденсатора по запасаемой энергии определяется уравнением:

$$v_{уд} = \frac{2V}{CU_{раб}^2} \cdot 10^6 = 22,6 \cdot 10^{12} \frac{1}{\epsilon E_{раб}^2} [см^3/дж], \quad (11-1)$$

где

V — объем в $см^3$;

U — рабочее напряжение в в;

C — емкость в мкф;

E — рабочая напряженность поля в диэлектрике в в/см и

ϵ — диэлектрическая проницаемость диэлектрика.

Используя уравнение (4-9), можно для алюминиевого электролитического конденсатора придать уравнению (11-1) вид:

$$v_{уд} = \frac{0,46\delta}{nU_{раб}} \cdot 10^6 [см^3/дж], \quad (11-2)$$

где n — коэффициент гравления и $\delta = \frac{d_a + d_k}{2} + d_n$ [см. уравнение (4-6)].

Расчет по этим уравнениям показывает, что для бумажного конденсатора даже при весьма высоком значении рабочей напряженности поля $E = 5 \cdot 10^5$ в/см и использовании полярной пропитки, при которой $\epsilon = 5$, теоретическое значение удельного объема по запасаемой энергии не меньше $v_{уд} = 12,5$ см³/дж.

Для электролитического конденсатора на рабочее напряжение $U_{раб} = 500$ в при коэффициенте травления $n = 5$, толщине анодной пластины $d_a = 100 \cdot 10^{-4}$ см, толщине катодной пластины $d_k = 15 \cdot 10^{-4}$ см и толщине прокладки $d_n = 130 \cdot 10^{-4}$ см, теоретическое значение удельного объема по запасаемой энергии $v_{уд} = 3,45$ см³/дж.

Такое значительное преимущество электролитических конденсаторов сделало их незаменимым элементом схем питания импульсных источников света и привело к разработке и освоению в производстве специальной группы конденсаторов для этой цели [Л. 77].

Специфической особенностью режима работы конденсаторов в схемах питания импульсных ламп является периодически повторяющийся заряд до номинального рабочего напряжения и разряд на малое сопротивление.

При разряде конденсатора значительные разрядные токи, протекающие в конденсаторе, направлены так, что могут вызвать окисление катодной пластины и привести к образованию на ее поверхности диэлектрического слоя, включенного последовательно с оксидным слоем на аноде, если она изготовлена из алюминия.

В этом случае на катоде образуется емкость C_k , которая включена последовательно с емкостью анодной пластины C_a . Общая емкость конденсатора C в соответствии с уравнением (10-1) определится:

$$C = \frac{C_a}{1 + \frac{C_a}{C_k}}.$$

Из этого уравнения видно, что емкость $C = C_a$, когда $C_k \gg C_a$. Такое условие удовлетворяется только в свежизготовленном конденсаторе, в котором толщина оксидного слоя на катоде исчезающе мала. С течением времени эксплуатации толщина оксидного слоя на катоде увеличивается, вследствие чего уменьшается емкость конденсатора, а также запасаемая конденсатором энергия. Для устранения «старения», связанного с окислением катода при разрядах, катод должен изготавливаться из неокисляющегося металла. Испытания конденсаторов с катодами из свинцово-оловянной фольги, на поверхности которой не возникает диэлектрического оксидного слоя, полностью подтвердили это положение.

В табл. 11-3 приведены данные о зависимости емкости от числа циклов зарядов-разрядов электролитических конденсаторов с катодами из алюминиевой и свинцово-оловянной фольги.

Как видно из данных этой таблицы, применение свинцово-оловянной фольги устраняет «старение», вызванное окислением катода.

Во всем остальном конструкция конденсаторов для питания импульсных ламп аналогична конструкции сухих полярных алюминиевых электролитических конденсаторов.

**Изменение емкости в зависимости от числа циклов
зарядов-разрядов в конденсаторах с разными катодами**

Номинальные емкость и рабо- чее напряжение	Емкость в процентах к начальному значению						Материал катода
	Число циклов						
	2500	5000	7500	10000	15000	30000	
1500 мкф 130 в	52	43	38	37	—	—	Алюминиевая фольга
1500 мкф 200 в	68	59	59	48	—	—	
800 мкф 300 в	88	75	68	65	58	—	» »
1500 мкф 130 в	100	98	98	98	98	98	Свинцово-оловянная фольга
1500 мкф 200 в	100	99	99	99	—	—	
800 мкф 300 в	100	98	98	98	98	—	То же »

В связи со стремлением получить малые значения удельной емкости по запасаемой энергии для анодов конденсаторов этого типа применяется фольга с возможно более высокими значениями коэффициентов травления.

В Советском Союзе конденсаторы для установок импульсного освещения (типа ЭФ) выпускаются в цилиндрических алюминиевых корпусах. В состав этой серии вошли конденсаторы с номинальными характеристиками и габаритами, приведенными в табл. 11-4.

Таблица 11-4

**Номинальные характеристики, габариты и веса конденсаторов
типа ЭФ**

Номинал		Размеры			Запасе- мая энер- гия, дж	Удельный объем, см ³ /дж	Вес на 1 дж за- пасемой энергии, г/дж
рабочее напряже- ние, в	емкость, мкф	диаметр, мм	высота, мм	Объем, см ³			
500	400	65	115	382	50,0	7,6	10,8
450	500	65	115	382	50,6	7,5	11,8
300	1300	65	115	382	53,5	6,5	9,2
300	800	50	115	226	36,0	6,3	11,8
200	1500	50	115	226	30,0	7,5	13,3
130	1500	40	115	145	12,7	11,4	22,0

В связи с относительно высоким значением тангенса угла потерь электролитических конденсаторов, число допускаемых в единицу времени зарядов-разрядов для конденсаторов типа ЭФ должно быть ограничено таким значением, при котором не возникает прогрессирующего разогрева конденсатора.

Применение принудительного воздушного охлаждения позволяет доводить число зарядов-разрядов до 50 в минуту без необратимого старения конденсаторов.

Конденсаторы для питания импульсных источников света получают широкое распространение.

Разработанные и освоенные в настоящее время в серийном производстве конденсаторы типа ЭФ являются первыми конденсаторами такого назначения. Серия эта получит, по-видимому, в близком будущем дальнейшее развитие.

§ 11-3. неполярные алюминиевые электролитические конденсаторы и электролитические конденсаторы переменного тока

Сухой неполярный электролитический конденсатор отличается от обычного полярного конденсатора тем, что обе его обкладки изготовляются из одинаковых заформованных при одном и том же напряжении алюминиевых лент (анодов).

Схема расположения обкладок и прокладок, пропитанных рабочим электролитом, в неполярном конденсаторе представлена на рис. 11-6.

Подготовка алюминия, первичная формовка, пропитка рабочим электролитом и сборка при изготовлении неполярных электролитических конденсаторов ничем не отличается от соответствующих операций для полярных электролитических конденсаторов.

Некоторые отличия имеются при намотке секций, поскольку вместо катодной фольги в секцию закладывается вторая анодная пластина.

Вторичная формовка неполярных конденсаторов выполняется в том же режиме, что и для полярных конденсаторов, с той разницей, что она производится последовательно для каждой обкладки конденсатора, вследствие чего требует в два раза больше времени.

Конструктивно неполярный конденсатор отличается тем, что должен иметь во всех случаях два изолированных вывода.

Поскольку в электролитическом конденсаторе не удастся обеспечить достаточно высокое сопротивление изоляции обкладок от корпуса, при использовании для неполярных конденсаторов металлических корпусов, они должны изолироваться от шасси аппаратуры. Для этой цели на металлический корпус неполярного конденсатора обычно надевают гильзу из пропитанной бумаги или пластмассы.

Как было показано в четвертой главе, емкость неполярного электролитического конденсатора при одинаковой площади обкладок в два раза меньше емкости обычного полярного электролитического конденсатора.

Конденсаторы, собранные как неполярные электролитические конденсаторы, могут применяться и для включения в цепь переменного тока.

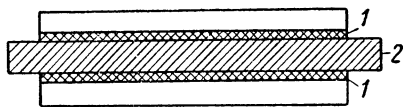


Рис. 11-6. Схема расположения обкладок и пропитанных рабочим электролитом прокладок в неполярном электролитическом конденсаторе

1 — оксидный слой; 2 — прокладка

Схема замещения электролитического конденсатора переменного тока представлена на рис. 11-7.

На этом рисунке C — емкость оксидных слоев на каждой обкладке, а R — сопротивление обкладки, пропитанной электролитом. При включении электролитического конденсатора в цепь переменного тока, как было показано в четвертой главе, емкость конденсатора равна емкости двух последовательно включенных оксидных слоев на обеих обкладках, но в течение каждого полупериода к одному из оксидных слоев приложено полное действующее в цепи напряжение.

Соответственно этому напряжение формовки обкладок электролитического конденсатора переменного тока можно определить из соотношения:

$$U_{\phi} = 1,15U_{\text{раб}}\sqrt{2},$$

где $U_{\text{раб}}$ — эффективное значение рабочего напряжения переменного тока, а множитель 1,15 устанавливает превышение формовочного напряжения над амплитудой рабочего напряжения.

Наиболее широкое применение электролитические конденсаторы переменного тока получили в пусковых цепях однофазных асинхронных двигателей малой мощности, применяемых в качестве привода в бытовых холодильниках, стиральных машинах, пылесосах и т. п.

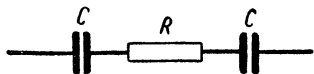


Рис. 11-7. Схема замещения электролитического конденсатора переменного тока

Для создания необходимого вращающего момента в таких двигателях на время пуска приключается обмотка, содержащая конденсатор большой емкости.

После окончания пускового периода эта обмотка отключается посредством центробежного выключателя или реле. Таким образом, пусковой электролитический конденсатор включен в цепь переменного тока в течение нескольких секунд пускового периода и затем отключается до нового пуска.

По принятым нормам пусковой конденсатор должен допускать 20—30 включений в час длительностью до 3 сек каждое без опасных перегревов.

К пусковым электролитическим конденсаторам предъявляют требования минимальных габаритов. Вследствие этого для изготовления обкладок этих конденсаторов применяется травленая фольга с 5—6-кратным увеличением поверхности.

Для уменьшения разогрева при включениях следует стремиться к тому, чтобы пусковые конденсаторы имели малый тангенс угла потерь при промышленной частоте. Для этой цели применяют рабочие электролиты с возможно малым значением удельного сопротивления и прокладки с малым значением коэффициента ϕ .

В Советском Союзе выпускается серия пусковых электролитических конденсаторов типа ЭП на два значения рабочего напряжения: 175 в_{эфф} емкостью от 5 до 100 мкф и 300 в_{эфф} емкостью от 1,5 до 30 мкф.

Внешний вид конденсаторов типа ЭП представлен на рис. 11-8.

Сухой электролитический конденсатор с двумя одинаково заформованными обкладками может быть использован и для длительного включения в цепь переменного тока при низких значениях рабочего напряжения.

В этом случае габаритные размеры, емкость и рабочее напряжение конденсатора должны быть выбраны так, чтобы при длительном включении в цепь переменного тока в конденсаторе не возникали опасные перегревы.

В целях обеспечения стабильной работы конденсатора обе его обкладки должны быть формованы при напряжении, превосходящем значение рабочего напряжения в 6—7 раз.

Вследствие этого электролитические конденсаторы для длительного включения в цепи переменного тока имеют технический смысл при низких рабочих напряжениях, при которых они сохраняют габаритные преимущества по сравнению с металлобумажными и металлоплёночными конденсаторами.

Расчет показывает, что электролитические конденсаторы переменного тока могут конкурировать с другими конденсаторами при рабочих напряжениях до $50 \text{ в}_{\text{эфф}}$.

Примером электролитического конденсатора для длительного включения в цепь переменного тока частоты 50 гц является конденсатор типа ЭС, выпускаемый в Советском Союзе для электросварочной аппаратуры.

Этот конденсатор емкостью 1000 мкф при рабочем напряжении $12 \text{ в}_{\text{эфф}}$ имеет диаметр 50 мм и высоту 115 мм .

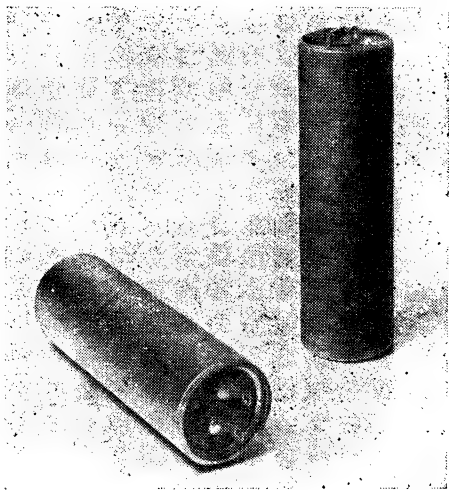


Рис. 11-8. Пусковые электролитические конденсаторы типа ЭП

ТАНТАЛОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ОБЪЕМНО-ПОРИСТЫЕ ТАНТАЛОВЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

§ 12-1. Танталовые порошки, проволока и жечь для изготовления анодов

Танталовые порошки, применяемые для изготовления анодов объемно-пористых электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов, должны удовлетворять определенным требованиям по химическому составу и физическим свойствам.

В изготавливаемых промышленными способами танталовых порошках имеются примеси металлов (ниобия, титана, железа, меди, кремния, кальция, алюминия, магния и др.), углерода, кислорода и азота.

Присутствие этих примесей в металле анода может оказывать вредное влияние на электрические характеристики конденсаторов. Примеси металлов, не образующих на своей поверхности при анодном окислении диэлектрических слоев, создают в оксидном слое на тантале проводящие включения, увеличивающие ток утечки конденсатора.

Зависимость тока утечки объемно-пористых электролитических конденсаторов от температуры спекания анодов показывает, что при достаточно высокой температуре спекания происходит частичная очистка анодов от загрязняющих примесей.

Подробно влияние различных загрязняющих примесей на электрические свойства объемно-пористых анодов и возможную очистку их от примесей при спекании в зависимости от температуры и длительности спекания исследовали Хаутц и Карлик (С. С. Hautz and S. Karlik) [Л. 78] и Финчем и Мартин (С. J. B. Fincham and G. L. Martin) [Л. 79].

Эти исследователи, применяя методы спектрального и химического анализа, определили содержание примесей в пробах различных промышленных танталовых порошков и в таблетках из этих порошков,

спеченных при различных температурах, а также установили влияние примесей на электрические свойства и срок службы электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Опыты, проведенные Хаутцом и Карликом на 5 порошках различного происхождения, показали наличие в них примесей 10 металлов, количество которых превышало 10 частей на миллион. Если таблетки, изготовленные из этих порошков прессованием при давлении около $25,5 \text{ кг/мм}^2$, спечь при температуре около 2000°C и остаточном давлении до $2 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ с выдержкой в этих условиях в течение 1 ч, то содержание металлических примесей не превосходит для каждого вида металла (за исключением ниобия, количество которого при спекании не уменьшается) 10 частей на миллион. Результаты этого опыта приведены в табл. 12-1. Спекание таблеток при более низкой температуре не снижает в достаточной мере содержания металлических примесей.

Таблица 12-1

Содержание металлических примесей в тантале до и после спекания

Номер образца	Содержание металлических примесей в частях на миллион				Общее количество примесей в частях на миллион
	от 1000 до 300	<300	<50	<10	
Порошок № 1	Ca	Fe, Si, Nb	Mg, Al, W, Ti	Cr, Cu, Mn	1915
Таблетки, спеченные из порошка № 1	—	Nb	—	Ca, Cu, Fe, Mg, Si	25
Порошок № 2	—	Fe, Si, Sn,	Ca, Cu, Nb, Ni	Al, Mg, Mn	540
Таблетки, спеченные из порошка № 2	—	—	—	Cu, Si, Fe	15
Порошок № 3	Si	—	Ca	Cu, Fe, Mn	1590
Таблетки, спеченные из порошка № 3	—	—	—	Ca, Cu, Fe, Si	20
Порошок № 4	—	Fe, Nb	Ti	Cu, Ni, Si, Ca, Cr	200
Таблетки, спеченные из порошка № 4	—	Nb	—	Ca, Cu, Fe,	15
Порошок № 5	—	Nb	Fe, Ti, Sn	Ca, Cu, Ni	90
Таблетки, спеченные из порошка № 5	—	Nb	—	Ca, Cu, Mg	15

Так, например, при спекании таблеток из порошка с металлическими примесями (кроме ниобия) 700 весовых частей на миллион при температуре 1800° С, содержание примесей понизилось до 135 частей на миллион. В таблетках из этого же порошка, спеченных при 2000° С, содержание металлических примесей составляло 25 частей на миллион, причем каждый из посторонних металлов содержался в количествах меньших, чем 10 частей на миллион.

Между содержанием металлических примесей в порошке, током утечки и сроком службы конденсаторов имеет место непосредственная связь.

В табл. 12-2 приведены средние значения емкости, тангенса угла потерь и тока утечки оксидно-полупроводниковых конденсаторов, изготовленных из анодов, спеченных при разных температурах.

Таблица 12-2

Зависимость электрических характеристик конденсаторов от температуры спекания анодов

Температура спекания, °С	Емкость, мкф/г	tg δ, %	Ток утечки, мка/г	
			25 °С	85° С
1800	10,11	6,37	25	105
2000	10,29	5,46	2,1	62

Еще более отчетливая разница была обнаружена при испытании на срок службы. У конденсаторов, изготовленных из анодов, спеченных при 1800° С, в испытании при 85° С ток утечки прогрессивно возрастал, и они выходили из строя через 50 ч. У конденсаторов с анодами, спеченными при 2000° С, ток утечки стабилизировался, и они проработали в тех же условиях свыше 3000 ч.

Неметаллические примеси, присутствующие в тантале, также могут вредно влиять на электрические характеристики конденсаторов.

Из числа неметаллических примесей наиболее сильное влияние на ток утечки оказывает углерод. При содержании углерода в 15—25 частей на миллион ток утечки при 25° С равен 25—35 мка/г, при содержании углерода 200 частей на миллион ток утечки может достигать 2000 мка/г. Кислород в меньшей степени влияет на электрические характеристики конденсаторов, однако, если его содержание в аноде превосходит 2000 частей на миллион, то ток утечки конденсатора резко возрастает, а срок службы сокращается. Избыток кислорода приводит также к хрупкости танталовых анодов.

Углерод и кислород вступают в реакцию в тантале при температуре около 1600° С, с образованием монооксида углерода. Это обстоятельство позволяет компенсировать избыточное количество этих элементов в танталовых порошках, применяемых для изготовления анодов.

Если порошок имеет повышенное содержание углерода, то при изготовлении анодов в него добавляют кислород в виде летучих окис-

лов металлов или частично окисляют тантал. При избыточном содержании кислорода в порошок добавляют углерод в виде сажи или карбидов.

Учитывая более вредное влияние углерода, расчет добавок нужно производить таким образом, чтобы после спекания в аноде не оказалось избытка углерода.

Азот также повышает ток утечки и сокращает срок службы конденсаторов. При повышении содержания азота в аноде с 50 до 300 частей на миллион ток утечки возрастает в 20 раз, а срок службы уменьшается приблизительно в 40 раз. В отличие от металлических примесей и углерода содержание азота почти не уменьшается при спекании таблеток даже при температуре 2000°C .

Эти исследования позволяют установить ориентировочные требования к танталовым анодам после спекания и к исходным танталовым материалам, применяемым для изготовления анодов, по содержанию металлических и неметаллических примесей.

Следует считать, что содержание каждой из металлических примесей (кроме ниобия) в анодах после спекания не должно превосходить 0,001% по весу. Это требование относится в первую очередь к таким примесям, как железо, кремний, медь, вольфрам и молибден. Содержание углерода в спеченных анодах не должно превосходить 0,002%, а кислорода и азота 0,02%.

Если спекание анодов производится при температуре не менее 2000°C , то, учитывая очистку от металлических примесей при спекании, в исходных танталовых материалах, применяемых при изготовлении анодов, можно допустить более высокое содержание металлических примесей, однако желательно, чтобы оно не превосходило 0,01% для каждого металла. Поскольку содержание азота очень мало уменьшается при спекании, в исходных материалах его должно быть не больше 0,02%.

Содержание углерода и кислорода может не нормироваться столь жестко, но при избытке одного из этих элементов их соотношение должно регулироваться подшихтовкой другого элемента таким образом, чтобы после спекания остаточное содержание углерода или кислорода не превосходило указанных выше количеств.

Для оценки содержания кислорода в порошке, применяемом для изготовления анодов, часто пользуются коэффициентом привеса при прокаливании на воздухе. Этот коэффициент в танталовых порошках для анодов электролитических конденсаторов обычно равен 21,7—21,8.

Ниобий не оказывает столь вредного влияния, как другие металлические примеси.

Приведенные выше требования к химическому составу танталовых порошков распространяются на танталовую проволоку и танталовую жечь, которые применяются для изготовления крышки и вывода, поскольку они также являются элементами анода конденсатора.

Существенное влияние на электрические характеристики конденсаторов оказывают размеры зерен танталовых порошков.

Как показали данные расчета и опытов, приведенные в пятой главе, для монодисперсных порошков, спеченных в таблетки при темпера-

туре, при которой между зернами осуществляется точечный контакт, емкость анода данного размера обратно пропорциональна диаметру зерна.

На практике температура спекания не может подбираться применительно к размерам зерен выбранного порошка. Для получения эффективной очистки от примесей спекание анодов должно производиться при температуре около 2000°C .

Однако и в этом случае с уменьшением размеров зерен танталового порошка емкость конденсаторов существенно увеличивается.

На рис. 12-1 приведена зависимость емкости оксидно-полупроводниковых конденсаторов на рабочие напряжения 6 и 20 в с одинаковыми анодами от размеров зерна порошков, из которых они были отпрессованы.

Размеры зерен порошка оказывают существенное влияние не только на величину емкости, но также и на

температурную и частотную зависимость емкости и тангенса угла потерь конденсатора.

На рис. 12-2 представлена частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь при разных температурах конденсаторов с жидким

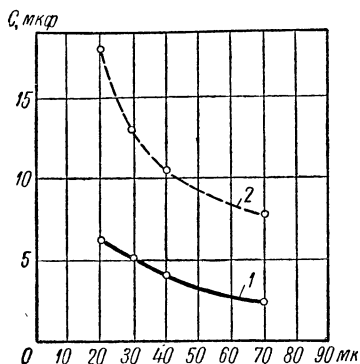


Рис. 12-1. Зависимость емкости оксидно-полупроводниковых конденсаторов от размеров зерна танталового порошка

1 — рабочее напряжение 20 в; 2 — рабочее напряжение 6 в

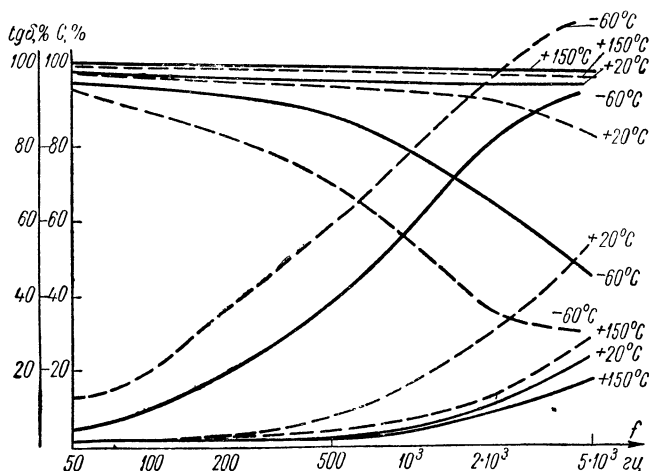


Рис. 12-2. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты при разных температурах для объемно-пористых конденсаторов с жидким электролитом, аноды которых изготовлены из зерен разных размеров; прерывистые кривые — размер зерен 15 мк; сплошные — размер зерен 40 мк

электролитом на рабочее напряжение 70 в, аноды которых изготовлены из зерен двух размеров: 15 и 40 *мк*.

Из этого рисунка видно, что с увеличением размера зерен стабильность характеристик конденсаторов существенно улучшается.

Промышленные порошки, применяемые в производстве танталовых электролитических конденсаторов, имеют сложный фракционный состав. Типичными являются порошки, содержащие 40—50% зерен с размерами от 3 до 30 *мк*, 40—50% — с размерами 30—60 *мк* и 5—10% — с размерами 60—90 *мк*.

В целях повышения частотной и температурной стабильности емкости представляется целесообразным смещать распределение частиц в сторону больших размеров.

Необходимость спекать аноды при температуре около 2000° С позволяет без сколько-нибудь существенного увеличения объема конденсаторов устранить из порошка зерна размером меньше 30 *мк*. При этом достигается заметное улучшение частотной и температурной зависимости характеристик конденсаторов.

Для специальных типов конденсаторов повышенной стабильности целесообразно применять порошки с размерами зерен 60—100 *мк*. Однако в этом случае приходится мириться с неизбежным увеличением габаритов конденсаторов.

Частицы танталовых порошков имеют неправильную форму, которая не может изменяться по произволу экспериментатора. Вследствие этого влияние формы частиц на электрические характеристики конденсаторов в настоящее время не изучено.

§ 12-2. Основные операции при изготовлении танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов

Первой операцией при изготовлении объемно-пористых анодов танталовых электролитических конденсаторов является прессовка таблеток.

Перед прессовкой иногда производится предварительное обезгаживание порошка путем постепенного нагревания в вакууме при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. до температуры 750° С с выдержкой при этой температуре в течение 20—30 *мин*.

Эта операция устраняет появление трещин и хрупкости при спекании анодов.

При изготовлении анодов таблетка сочленяется с проволочным или пластинчатым танталовым выводом, приваренным к танталовой крышке конденсатора.

Для прессования анода крышка с приваренным выводом устанавливается в пресс-форму, в которую засыпается навеска слегка увлажненного порошка.

В зависимости от размеров и формы анода и фракционного состава порошка давление при прессовании устанавливается в пределах от 25 до 55 *кг/мм²*.

При прессовании таблеток из крупнозернистых порошков в порошки добавляют связующие вещества. В качестве связующих применяют камфару, раствор парафина в бензине и др.

На рис. 12-3 представлены крышка с приваренным выводом (а) и готовый анод с напрессованной таблеткой (б).

Следующей после прессовки важнейшей операцией является спекание анодов. Спекание производится в высоковакуумных печах с молибденовыми нагревательными элементами. Подготовленные для спекания аноды помещаются в танталовый тигель. Загрузка анодов должна быть произведена таким образом, чтобы они располагались в зоне равномерного нагрева тигля. При необходимости на дно тигля и поверх анодов могут быть уложены танталовые отходы. Тигель с за-

грузкой подвешивается в печи, печь уплотняется, и производится откачка в холодном состоянии.

Нагревание печи происходит постепенно и начинается не раньше, чем давление снизится до $3\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В течение всего времени разогрева печи необходимо следить за тем, чтобы давление в печи не поднималось выше

$2\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Когда температура в печи достигнет значения $2000\text{--}2050^\circ\text{C}$, откачка должна производиться до установления минимального давления (не выше $3\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). В этих условиях печь должна быть выдержана 30—60 мин.

Спеченные аноды охлаждаются под вакуумом до температуры не выше $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Только после этого печь может быть открыта и аноды выгружены и переданы для формовки.

Формовку тантала можно осуществлять во многих электролитах разного состава. Учитывая структуру объемно-пористых анодов, для уменьшения падения напряжения в узких порах в качестве формовочных электролитов следует выбирать электролиты с высокой электропроводностью.

Целесообразно также вести формовку при возможно более высоких температурах, так как, помимо повышения электропроводности электролита, при этом возможно получение более толстых оксидных слоев при низких формовочных напряжениях. Концентрация электролита должна выбираться так, чтобы при наибольшем формовочном напряжении не имело места искрение.

Хорошо удовлетворяет требованиям, предъявляемым к формовочным электролитам, 70% раствор серной кислоты, который в большинстве случаев и применяется для формовки объемно-пористых танталовых анодов.

Температура кипения такого раствора равна $169,2^\circ\text{C}$, что позволяет вести формовку при температурах до 150°C . Удельное сопротив-

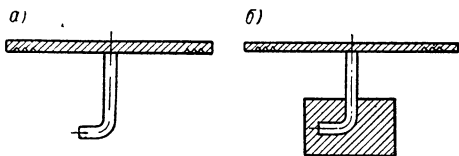


Рис. 12-3. Крышка с приваренным выводом (а) и анод с напрессованной таблеткой (б) объемно-пористого танталового конденсатора

ление раствора при температуре 150°C ниже $1\text{ ом}\cdot\text{см}$, а напряжение искрения выше 100 в .

Для формовки аноды, укрепленные на танталовых подвесках, помещаются в керамическую или кварцевую ванну, снабженную электрическим обогревом и заполненную электролитом, нагретым до 150°C . Катодами в формовочной ванне служат графитовые пластины. В первой стадии формовка ведется при постоянной силе тока через ванну, установленной из расчета от 5 до 15 ма на каждый анод в зависимости от их размеров. В этой стадии напряжение поднимается до значения конечного напряжения формовки. При таких условиях конечное напряжение формовки устанавливается равным номинальному рабочему напряжению конденсаторов при температурах до $+70^{\circ}\text{C}$. Во второй стадии формовка ведется при постоянном напряжении на ванне. Выдержка при постоянном напряжении продолжается в зависимости от величины рабочего напряжения $10\text{—}20\text{ ч}$.

В течение всего времени формовки строго поддерживаются постоянными уровень электролита в ванне, его концентрация и температура. Для поддержания постоянными уровня и концентрации электролита в него непрерывно доливают разбавленный раствор серной кислоты.

Формовочный электролит готовится из химически чистой серной кислоты и дистиллированной или обессоленной воды.

После формовки аноды промываются водой и контролируются по току утечки, емкости и тангенсу угла потерь. Контроль электрических характеристик производится в измерительной ванне, заполненной рабочим электролитом.

Главное требование, предъявляемое к рабочим электролитам — низкое удельное сопротивление во всем интервале рабочих температур.

В табл. 12-3 представлена зависимость температуры кипения, напряжения искрения и удельного сопротивления растворов серной кислоты от концентрации.

Таблица 12-3

Зависимость температуры кипения, напряжения искрения и удельного сопротивления серной кислоты от концентрации

Концентрация, %	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Напряжение искрения, в	Удельное сопротивление, ом. см		
			20°C	100°C	-60°C
5	101	150—170	4,2	3,2	$14 \cdot 10^8$
15	103,1	150—170	1,36	1,2	146
25	105,9	120	1,10	0,6	58
30	107,9	130—140	1,2	0,6	44
35	110,5	115—130	1,2	0,9	28
38	112,4	115—130	1,2	0,86	30
40	113,9	115—125	1,5	0,9	33
44	117,4	130—135	1,6	0,9	46
70	169,2	100—110	4,7	—	—

Из этой таблицы видно, что удельное сопротивление при -60°C имеет наименьшее значение у растворов серной кислоты 35—38% концентрации. Это обстоятельство определяет выбор таких растворов

для применения в качестве рабочих электролитов в объемно-пористых конденсаторах.

Другими составами, применяемыми в качестве рабочих электролитов в конденсаторах этого типа, являются растворы фосфорной кислоты и хлористого лития. При концентрации, соответствующей минимуму удельного сопротивления, оно имеет при комнатной температуре значения: 4,8 ом·см для фосфорной кислоты и 12 ом·см для хлористого лития.

Эти два раствора имеют перед серной кислотой то преимущество, что позволяют использовать более широкий круг материалов для уплотнения корпусов. Однако, вследствие более высокого удельного сопротивления, они применяются только в конденсаторах, предназначенных для работы в сравнительно узком интервале температур и частот.

Важным фактором для обеспечения стабильных электрических характеристик конденсатора является правильный выбор катода.

Применение в качестве рабочих электролитов химически активных соединений ограничивает выбор материалов для катода. Катодный материал должен быть химически стабилен, не разрушаться и не вступать в реакцию с электролитом в течение всего срока службы и при самых высоких температурах эксплуатации.

Помимо этого, влияние катодной емкости, рассмотренное в главе десятой [см. уравнение (10-1)], имеет в объемно-пористых конденсаторах особо существенное значение, так как поверхность анода в этих конденсаторах всегда во много раз превосходит поверхность катода.

Вследствие этого в соотношении $C = \frac{C_a}{1 + \frac{C_a}{C_k}}$ условие $C_k \gg C_a$ соблю-

дается только в том случае, когда на катоде не образуются диэлектрические пленки.

Поставленным требованиям могут удовлетворить благородные металлы. Самый дешевый из них — серебро — обычно и применяется для изготовления корпусов объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторов.

Однако и на серебре в серной кислоте могут возникать соединения, уменьшающие катодную емкость C_k и, следовательно, общую емкость конденсатора C .

В целях ослабления влияния катодной емкости принимаются меры по значительному увеличению внутренней поверхности серебряных корпусов. Такое увеличение поверхности катода достигается созданием на дне корпуса пористого слоя, состоящего из спеченных шариков серебра.

Однородные по размеру шарики серебра диаметром 30—40 мк могут быть получены сплавлением молекулярного серебра, смешанного с окисью магния при нагревании до температуры 960—980° С. Из полученного порошка окись магния устраняется растворением в разбавленной соляной кислоте. Отмытый и просушенный серебряный порошок засыпается на дно обезжиренного серебряного корпуса и спекается с ним в муфельной печи при температуре 840—860° С.

Образованный на дне пористый слой серебра аналогичен по структуре танталовому аноду. Расчет получаемого увеличения поверхности может быть произведен по формуле (5-21). Каждый слой шариков на дне корпуса имеет поверхность, в π раз превосходящую площадь дна корпуса. Если диаметр шариков равен 40 мк, то отложение на дне корпуса слоя толщиной 0,2 мм (пять слоев шариков) увеличивает поверхность дна более, чем в 16 раз.

Прикатодная емкость может быть увеличена нанесением на дно и стенки серебряного корпуса пористых слоев и других химически инертных металлов с сильно развитой поверхностью, например, палладия.

Поскольку емкость объемно-пористого анода пропорциональна кубу его линейных размеров, а емкость катода — квадрату линейных размеров, эффективность увеличения поверхности катода повышается с увеличением размеров конденсаторов. Вследствие возрастания емкости анода при понижении рабочего напряжения, влияние увеличения поверхности катода значительно отчетливее проявляется в конденсаторах на низкие рабочие напряжения. Эти закономерности иллюстрируются данными табл. 12-4.

Таблица 12-4

Влияние увеличения поверхности катода на емкость конденсаторов на разные рабочие напряжения с анодами разных размеров

Размеры анода, мм		Напряжение формовки, в	Емкость в гладком корпусе, мкф	Емкость в корпусе с увеличенной поверхностью дна, мкф	Увеличение емкости, %
диаметр	высота				
4,5	3	7	115	156	35
14,6	3	7	460	830	80
4,5	3	90	12,1	12,4	2,5
14,6	3	90	80	86	7,5

Увеличение поверхности катода не только увеличивает емкость, но также уменьшает тангенс угла потерь конденсаторов и увеличивает стабильность характеристик при длительной эксплуатации в условиях повышенной температуры.

Вследствие этого правильная обработка катодов является важным условием получения конденсаторов хорошего качества.

При сборке конденсаторов в серебряный корпус заливается рабочий электролит и на бортик корпуса (см. рис. 12-5) устанавливается уплотняющая шайба из фторорганического эластомера.

Весьма важна правильная дозировка рабочего электролита. Количество электролита должно быть таким, чтобы при любом положении конденсатора анод был полностью покрыт электролитом. Избыток электролита в корпусе затрудняет уплотнение, приводит к его просачиванию что, влечет за собой неустойчивость тока утечки. Недостаток электролита уменьшает емкость, увеличивает тангенс угла

потерь и ухудшает частотную и температурную зависимость емкости и тангенса угла потерь.

На уплотняющую шайбу укладывается крышка с приваренным анодом, собранная с изоляционной прокладкой, и производится завальцовка корпуса.

После сборки конденсаторы подвергаются вторичной формовке. Эта операция проводится для стабилизации характеристик и уменьшения тока утечки конденсаторов.

При вторичной формовке на конденсаторы накладывается постоянное напряжение, величина которого постепенно поднимается до значения, равного или несколько превосходящего номинальное рабочее напряжение. При этом напряжении конденсаторы выдерживаются более или менее длительное время. В течение части этого времени конденсаторы нагреваются до температуры 85—100° С.

Ниже приводится ориентировочный пример режима вторичной формовки объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторов.

Подъем напряжения при силе тока от 1 до 10 *ма* на каждый конденсатор в зависимости от их размера до номинального рабочего напряжения. Выдержка под этим напряжением при комнатной температуре в течение 2—5 *ч*. Нагрев конденсаторов до 100° С и выдержка конденсаторов при этой температуре под номинальным напряжением в течение 6—8 *ч*.

При изготовлении конденсаторов с повышенными требованиями по величине и стабильности тока утечки продолжительность вторичной формовки при повышенной температуре может быть увеличена до 20—30 *ч*.

Готовые конденсаторы контролируются по току утечки, емкости и тангенсу угла потерь.

§ 12-3. Современные объемно-пористые танталовые электролитические конденсаторы

Применение в объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторах в качестве рабочих электролитов растворов сильно диссоциированных солей и кислот с высокой электропроводностью определяет относительно низкое напряжение искрения. Вследствие этого обычно объемно-пористые конденсаторы выпускаются для диапазона рабочих напряжений от 3 до 125 *в*.

Для более высоких рабочих напряжений практикуется последовательное включение нескольких элементов на рабочее напряжение 90—100 *в*, соответствующим образом изолированных и собранных в общий корпус. В таких конструкциях выпускаются конденсаторы на рабочее напряжение до 630 *в*.

Важнейшим преимуществом объемно-пористых танталовых конденсаторов являются их малые габариты. Устройство анодов позволяет получать в них до 1000 *см*² свободной поверхности на каждый кубический сантиметр объема анода. Сочетание сильно развитой поверхности с высоким значением диэлектрической проницаемости ок-

сидного слоя на тантале делает объемно-пористые танталовые конденсаторы самыми малогабаритными электролитическими конденсаторами.

Как было показано в табл. 4-2, удельные заряды объемно-пористых танталовых конденсаторов достигают значений 2000 мкк/см^3 , что в 6—8 раз превосходит удельные заряды алюминиевых электролитических конденсаторов.

При использовании мелкозернистых порошков величина удельных зарядов может быть еще существенно увеличена и доведена до $3500\text{—}4000 \text{ мкк/см}^3$. Однако у таких конденсаторов уже резко ухуд-

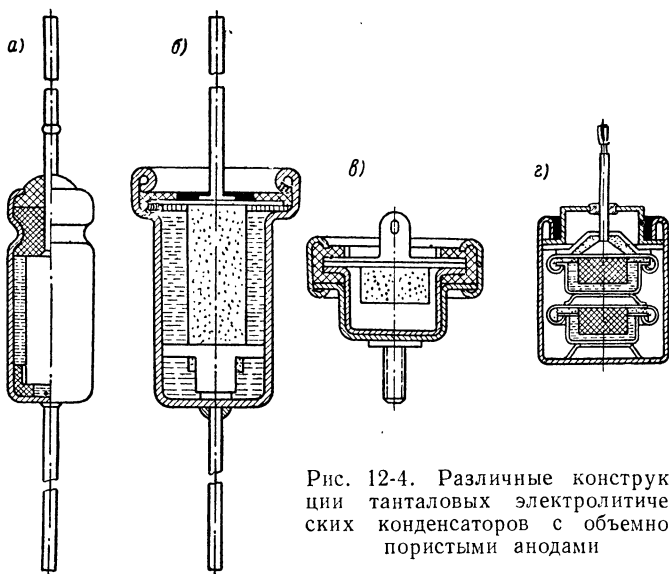


Рис. 12-4. Различные конструкции танталовых электролитических конденсаторов с объемно-пористыми анодами

шаются температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь и они могут применяться лишь со значительными ограничениями.

Рациональный выбор конструкции объемно-пористого конденсатора должен прежде всего обеспечить максимальное отношение объема анода к общему объему конденсатора. Наряду с этим форма и конструкция анода и корпуса должны быть выбраны так, чтобы конденсатор имел наилучшую частотную и температурную стабильность емкости и тангенса угла потерь и допускал надежное уплотнение. Наконец конструкция и форма конденсатора должны обеспечивать удобство и механизацию монтажа в схемы современной малогабаритной аппаратуры.

Схематическое изображение конструкций, получивших преимущественное распространение в промышленном производстве в разных странах, представлено на рис. 12-4.

Наилучшие габаритные соотношения и удобства монтажа обеспечивает простая цилиндрическая конструкция (рис. 12-4, а). Однако

надежное уплотнение корпусов для работы в широком интервале температур в конденсаторах такой конструкции затруднено. Вследствие этого цилиндрические корпуса применяются преимущественно для конденсаторов малой емкости, предназначенных для работы в относительно узком интервале рабочих температур. Несколько лучшие условия уплотнения обеспечивает конструкция, показанная на рис. 12-4, б.

Соображения, изложенные в пятой главе, показали, что лучшая стабильность емкости и тангенса угла потерь при изменении частоты

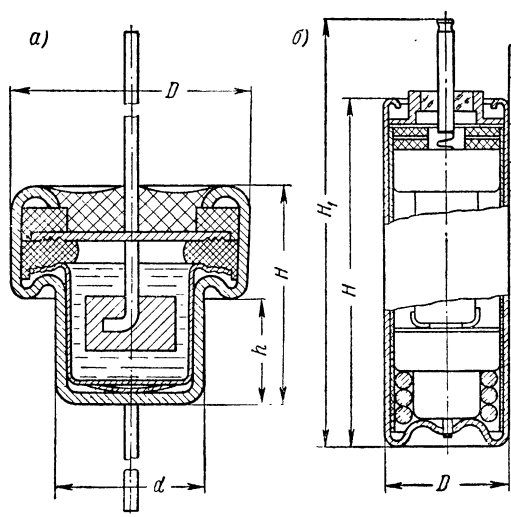


Рис. 12-5. Габаритные чертежи конденсаторов типа ЭТО:

а — ЭТО-1 и ЭТО-2; б — ЭТО-3 и ЭТО-4.

и температуры достигается с анодами, имеющими форму плоских цилиндрических таблеток, подвешенными в электролите. Аноды такой формы использованы в конструкциях на рис. 12-4, в и г. Корпуса в этих конструкциях имеют специальную отбортовку для размещения уплотняющей шайбы из эластомера. Конденсаторы такой конструкции имеют несколько меньшее отношение объема анода к общему объему корпуса, чем конденсаторы в цилиндрических корпусах, и менее удобны при монтаже, но зато обеспечивают более высокую надежность уплотнения. Эти конструкции применяются для изготовления конденсаторов, работающих в широком интервале температур.

Конструкция рис. 12-4, г, в которой предусмотрен наружный герметизированный стальной корпус, применяется как для односекционного конденсатора, так и для конденсаторов с несколькими последовательно соединенными секциями. В последнем случае контакт между включенными последовательно элементами осуществляется при помощи плоских пружин.

Конденсаторы этой конструкции обеспечивают наибольшую механическую прочность и надежность уплотнения. Американские фирмы «Мэллори» и «Спрэйг» выпускают в таких конструкциях конденсаторы, допускающие длительную работу при температурах до $+175$ и $+200^{\circ}\text{C}$.

Стандартный рабочий диапазон температур для зарубежных объемно-пористых конденсаторов устанавливается от -55 до $+85^{\circ}\text{C}$, в некоторых случаях верхний предел рабочей температуры подни-

мается до $+125^{\circ}\text{C}$, и отдельные фирмы, как упоминалось выше, выпускают специальные конструкции с предельной рабочей температурой $+175$ и $+200^{\circ}\text{C}$. В этом последнем случае рабочее напряжение при максимальной температуре снижается на 30—40%.

Наиболее важные электрические характеристики зарубежных объемно-пористых конденсаторов по требованиям американских военных спецификаций представлены в табл. 4-3. В этих спецификациях приведен минимальный гарантированный уровень требований, которым должны удовлетворять конденсаторы данного типа.

В Советском Союзе разработана и освоена в производстве серия объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторов, получившая наименование: тип ЭТО.

Конденсаторы этого типа изготавливаются двух размеров с анодами, имеющими объемы, отношение которых равно приблизительно 1 : 10. В качестве анода конденсатора меньшего размера (ЭТО-1) использована таблетка диаметром 4,5 мм, толщиной 3 мм, для анода конденсатора большего размера (ЭТО-2) — таблетка диаметром 14,5 мм, толщиной 3 мм.

Конденсаторы ЭТО-1 и ЭТО-2 изготавливаются на рабочие напряжения до 90 в. Конструкция конденсаторов предусматривает двойной

Таблица 12-5

Размеры, вес и номинальные значения емкостей
и рабочих напряжений конденсаторов ЭТО-1, ЭТО-2, ЭТО-3 и ЭТО-4

Вид конденсатора	Рабочее напряжение, в	Емкость, мкф	Размеры, мм			Вес, г
			<i>d</i>	<i>D</i>	<i>H</i>	
ЭТО-1	6	80	8,2	13,5	10	6,5
	15	50				
	25	30				
	50	20				
	70	15				
	90	10				
ЭТО-2	6	1000	18,6	24	12	25
	15	400				
	25	300				
	50	200				
	70	150				
	90	100				
ЭТО-3	150	5	—	16,6	31	35
	250	3	—	16,6	43	45
	400	2	—	16,6	65	70
ЭТО-4	150	50	—	26,6	35	90
	250	30	—	26,6	47	125
	300	25	—	26,6	60	140
	450	15	—	26,6	84	200
	600	10	—	26,6	109	270

корпус: катодом служит серебряный корпус, который для придания конструкции механической прочности помещен во второй стальной корпус.

Получение конденсаторов на более высокие рабочие напряжения осуществляется путем последовательного соединения определенного числа элементарных конденсаторов на рабочее напряжение 90 в. На базе элементов ЭТО-1 изготавливаются конденсаторы на рабочее напря-

жение до 400 в (ЭТО-3) и на базе элементов ЭТО-2 на рабочее напряжение до 600 в (ЭТО-4).

При последовательном включении элементов вследствие резкой зависимости тока утечки от напряжения не приходится прибегать к искусственному выравниванию напряжения на элементах.

Конструкция, размеры, веса и номинальные значения емкостей и рабочих напряжений при температурах до $+70^{\circ}\text{C}$ для конденсаторов

Рис. 12-6. Внешний вид конденсаторов типа ЭТО

ЭТО-1, ЭТО-2, ЭТО-3 и ЭТО-4 представлены на рис. 12-5 и в табл. 12-5.

Конденсаторы типа ЭТО выпускаются с допусками по емкости: ± 10 , ± 20 , ± 30 и $\pm 50 - 20\%$ и могут работать в интервале температур от -60 до $+200^{\circ}\text{C}$.

Таблица 12-6

Зависимость величины рабочего напряжения от температуры

Рабочее напряжение, в			
при $t \leq 70^{\circ}\text{C}$	$70^{\circ} < t \leq 100^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ} < t \leq 155^{\circ}\text{C}$	$155^{\circ} < t \leq 200^{\circ}\text{C}$
6	4	3	2
15	10	7	5
25	15	10	8
50	30	20	15
70	50	30	20
90	70	50	30
150	125	100	60
250	200	150	100
300	250	200	125
400	350	250	150
450	400	300	200
600	550	400	250

При температуре выше $+70^{\circ}\text{C}$ величина максимально допускаемого рабочего напряжения снижается в соответствии с данными табл. 12-6.

Основные электрические характеристики конденсаторов типа ЭТО, гарантируемые действующими техническими условиями, представлены в табл. 12-7.

Таблица 12-7

Электрические характеристики конденсаторов типа ЭТО

Вид конденсатора	Номинальное рабочее напряжение, в	Ток утечки, мка, не более			Тангенс угла потерь, 50 гц, %, не более		Изменение емкости по отношению к емкости при 20°C , % не более		
		20°C	155°C	200°C	20°C	-60°C	-60°C	$+155^{\circ}\text{C}$	$+200^{\circ}\text{C}$
ЭТО-1	6	2	15	40	Не нормируется		-60	+30	+30
ЭТО-2	6	20	150	400	То же		-75	+50	+50
ЭТО-1	15—25	2	15	40	20	100	-50	+30	+30
ЭТО-2	15—25	20	150	400	30	120	-60	+50	+50
ЭТО-1, ЭТО-3	50—400	3	50	60	10	75	-40	+20	+20
ЭТО-2, ЭТО-4	50—600	30	500	600	15	85	-45	+30	+30

Допускаемые амплитуды пульсации напряжения для конденсаторов типа ЭТО приведены в табл. 12-8.

Таблица 12-8

Допускаемая амплитуда пульсации напряжения для конденсаторов типа ЭТО

Номинальное напряжение, в	Допускаемая амплитуда пульсации в процентах к рабочему напряжению											
	частота, гц											
	5000	2000	1000	500	100	50						
	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4	ЭТО-1 ЭТО-3	ЭТО-2 ЭТО-4
От 6 до 25	0,6	0,3	3	1,5	5	2,5	7	3,5	12	6	20	10
» 50 » 600	0,2	0,1	1	0,5	2	1	3	1,5	5	2,5	10	5

Внешний вид конденсаторов типов ЭТО-1, ЭТО-2, ЭТО-3 и ЭТО-4 представлен на рис. 12-6.

ТАНТАЛОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ С ОБКЛАДКАМИ ИЗ ФОЛЬГИ

§ 13-1. Методы изготовления сухих танталовых электролитических конденсаторов

Сухие танталовые электролитические конденсаторы по конструкции и технологии аналогичны алюминиевым электролитическим конденсаторам, что позволяет в настоящей главе рассмотреть только специфические особенности, отличающие методы изготовления танталовых конденсаторов.

Более высокая механическая прочность тантала по сравнению с алюминием (прочность на разрыв для тантала — $35\text{--}50 \text{ кгс/мм}^2$ для алюминия около 5 кгс/мм^2) позволяет применять для анодов фольгу толщиной $8\text{--}14 \text{ мк}$, в то время как алюминиевая фольга применяется толщиной не менее 50 мк . Это обстоятельство, а также более высокое значение диэлектрической проницаемости окиси тантала, как было показано в четвертой главе [см. уравнения (4-9) и (4-10)], обеспечивают меньшие габариты танталовых конденсаторов по сравнению с алюминиевыми.

Химическая стойкость тантала и его окиси позволяют применять в сухих танталовых электролитических конденсаторах рабочие электролиты, обладающие высокой электропроводностью в широком интервале температур. Вследствие этого сухие танталовые электролитические конденсаторы отличаются от алюминиевых лучшей температурной и частотной зависимостью емкости и тангенса угла потерь и расширенным интервалом рабочих температур. Верхний предел рабочей температуры для этих конденсаторов при надлежащей конструкции достигает $100\text{--}125^\circ \text{C}$.

При сопоставлении сухих и объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторов следует отметить, что благодаря сильно развитой поверхности и очистке тантала при спекании анодов объемно-пористые конденсаторы обеспечивают меньшие габариты, меньшие токи утечки и более широкий интервал рабочих температур. В сухих электролитических конденсаторах вследствие одинаковой поверхности анодной и катодной пластин и малого расстояния между ними легче достигается высокая стабильность емкости в интервале рабочих температур и частот.

Конкуренция между этими двумя типами приводит за рубежом к таким изменениям конструкции и технологии, которые уменьшают разницу в их свойствах. Так, например, применение в производстве объемно-пористых конденсаторов крупнозернистых порошков повышает температурную и частотную стабильность емкости, но увеличивает удельные габариты конденсаторов. С другой стороны, применение травленной танталовой фольги для анодов сухих конденсаторов уменьшает их габариты, но приводит к ухудшению температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь. Однако

вследствие того, что при травлении тантала достигается не более чем 2,5—3-кратное увеличение поверхности, сухие танталовые электролитические конденсаторы имеют существенно большие удельные объемы и могут конкурировать с объемно-пористыми конденсаторами только при повышенных требованиях к температурной и частотной стабильности параметров.

Так же как и в производстве объемно-пористых танталовых электролитических конденсаторов чистота тантала, применяемого для изготовления анодов сухих конденсаторов, является важнейшим условием получения конденсаторов с хорошими электрическими характеристиками и длительным сроком службы.

Поскольку анодная фольга не подвергается высокотемпературной обработке в вакууме, требования по содержанию в ней металлических и неметаллических примесей должны быть примерно такими, какие предъявляются к объемно-пористым анодам после спекания.

В настоящее время лучшие образцы фольги, применяемой для изготовления анодов в США, содержат от 99,92 до 99,94% тантала [Л. 80].

Важное значение имеет очистка поверхности фольги перед формовкой. Очистка производится как промывкой фольги растворителями, так и травлением в смесях азотной и плавиковой или соляной и плавиковой кислот.

По данным ряда американских, английских и японских патентов, увеличение поверхности танталовой фольги осуществляется анодной обработкой в неводных электролитах. Ниже приводятся два примерных режима травлений анодной танталовой фольги.

1. Электролит: паральдегид 18%; NH_4F_2 — 6% по весу; этиленгликоль 48%; этиловый спирт 28%. Электролиз при комнатной температуре с плотностью тока 15 ма/см^2 в течение 7—8 мин. Увеличение поверхности в 3—3,5 раза.

На рис. 13-1 приведена зависимость коэффициента травления от времени электролиза для этого режима.

2. Электролит: трихлоруксусная кислота 50 г; метиловый спирт 100 г. Электролиз при температуре 30°C с плотностью тока $15\text{—}30 \text{ ма/см}^2$ в течение 5—10 мин. Увеличение поверхности в 3—4 раза.

Возможно увеличение поверхности танталовой фольги обработкой газообразными галоидами (предпочтительно фтор, хлор или бром) при температуре $350\text{—}400^\circ \text{C}$.

Электрохимическое травление танталовой фольги приводит, как правило, к очистке ее поверхности.

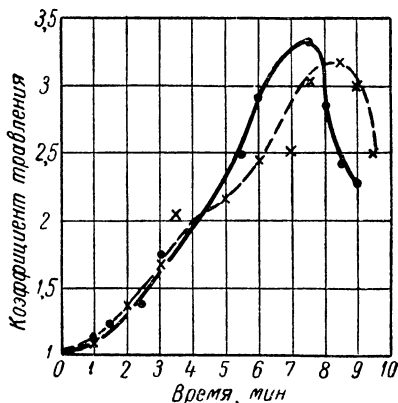


Рис. 13-1. Зависимость коэффициента травления от времени электролиза

Конденсаторы с анодами из травленной фольги имеют заметно меньшие токи утечки.

Формовка танталовой фольги может производиться динамическим или статическим методом, подобно тому как формируется алюминиевая фольга. Формовка ведется в водных растворах борной кислоты с добавками буры или аммиака; для конденсаторов на рабочие напряжения 60—150 в хорошие результаты могут быть получены также в электролитах, представляющих собой растворы бора аммония в этиленгликоле. Формовка ведется при повышенной температуре электролита. Обычно температура электролита поддерживается равной 100—115° С. Напряжение формовки должно превосходить рабочее напряжение конденсатора в 1,5—2 раза.

Если при формовке варьируется температура электролита, то соответственно должно изменяться и напряжение формовки. Одинаковые условия формовки сохраняются [Л. 81] при соблюдении условия:

$$U'_\phi T_1 = U''_\phi T_2,$$

где U'_ϕ и U''_ϕ — напряжения формовки при первом и втором режимах, T_1 и T_2 — температуры электролита в градусах Кельвина при первом и втором режимах.

В любом электролите плотность тока при заданной температуре электролита и напряжение формовки должны выбираться так, чтобы на анодах не возникало искрение.

При статической формовке время выдержки анодов после достижения напряжения формовки составляет 2 ч для конденсаторов на рабочие напряжения до 30 в и 3—4 ч — для конденсаторов на рабочие напряжения 60—150 в. Заформованная фольга применяется в качестве анодов электролитических конденсаторов.

В качестве катодов в сухих полярных танталовых электролитических конденсаторах применяется алюминиевая или танталовая (иногда ниобиевая) фольга.

По данным Уорнера (D. F. Warner) [Л. 81], наиболее надежным с электрохимической точки зрения является применение катода из того же металла, что и анод, так как в этом случае между ними в электролите не возникает электрохимического потенциала.

По этой причине фирма «Дженерал Электрик» в США применяет для катодов такую же танталовую фольгу, что и для анодов. В целях стабилизации емкости конденсаторов при эксплуатации катодная фольга формируется при напряжении 5 в.

Выбор прокладок в сухих танталовых электролитических конденсаторах имеет весьма важное значение, так как их толщина и проницаемость (коэффициент φ) определяют стабильность емкости в рабочем интервале температур и частот.

В настоящее время для прокладок применяется тонкая целлюлозная бумага, однако это решение не может считаться лучшим, так как предопределяет выбор нейтральных рабочих электролитов.

Стремление использовать химически активные рабочие электролиты с высокой электропроводностью заставляет искать новые мате-

риалы для прокладок. В качестве таковых исследуются стеклоткани и синтетические материалы.

Поскольку последовательное сопротивление прокладки, пропитанной рабочим электролитом, определяется соотношением:

$$R = \rho_{\text{эл}} \frac{\delta}{s} \varphi,$$

где

$\rho_{\text{эл}}$ — удельное сопротивление электролита;

δ — толщина прокладки;

s — площадь обкладок и

φ — коэффициент, характеризующий проницаемость прокладки; при выборе прокладки критичным является произведение $\delta\varphi$.

В Советском Союзе для прокладок танталовых электролитических конденсаторов применяется целлюлозная некаландрированная конденсаторная бумага марки КОН-1 толщиной 13 мк в два или три слоя в зависимости от величины рабочего напряжения. Коэффициент φ для таких прокладок имеет значение 40—50. Несмотря на то, что коэффициент φ в этом случае несколько больше, чем у наиболее толстых специальных бумаг для прокладок в электролитических конденсаторах (коэффициент φ у бумаг толщиной 100, 60 и 30 мк равен соответственно 25, 60 и 90), применение такой прокладки обеспечивает меньшее произведение $\delta\varphi$ вследствие малой толщины прокладки. Уменьшение толщины прокладки в свою очередь уменьшает габариты конденсаторов.

В качестве рабочих электролитов в производстве танталовых электролитических конденсаторов применяют составы, получаемые реакцией между этиленгликолем или метилгликолем с нейтральными солями сильных минеральных кислот, например, с хлористым литием и др.

Такие электролиты имеют значительно более низкое удельное сопротивление, в особенности при низких температурах, чем рабочие электролиты, применяемые для алюминиевых электролитических конденсаторов.

На рис. 13-2 приведены зависимости удельного сопротивления от температуры для рабочих электролитов сухих танталовых электролитических конденсаторов и особо морозостойких алюминиевых электролитических конденсаторов. Из рисунка видно, что при температуре — 60° С сопротивление рабочего электролита танталовых электролитических конденсаторов в 500 раз меньше, чем сопротивление рабочего электролита для особо морозостойких алюминиевых конденсаторов.

Сочетание малой величины произведения $\delta\varphi$ прокладки с низким значением сопротивления рабочего электролита определяет высокую температурную и частотную стабильность характеристик танталовых электролитических конденсаторов.

Секции танталовых конденсаторов наматываются из формованных анодных и катодных пластин, к которым приварены точечной сваркой проволочные танталовые выводы, и бумажных прокладок подобно тому как наматываются секции сухих алюминиевых конденсаторов.

Пропитка секций танталовых электролитических конденсаторов обычно производится под вакуумом в режиме подобном тому, который применяется при пропитке под вакуумом сухих алюминиевых электролитических конденсаторов.

Вторичная формовка танталовых электролитических конденсаторов имеет важное значение для обеспечения малых и стабильных токов утечки.

Для того чтобы избежать значительного избыточного давления в корпусе при вторичной формовке, первый этап вторичной формовки

производится до окончательного уплотнения корпуса. На этом этапе напряжение на конденсаторах поднимается при малой плотности тока до значения, превосходящего на 20—30 % номинальное рабочее напряжение, и конденсаторы выдерживаются при этом напряжении 2—3 часа.

После окончательного уплотнения корпусов проводится второй этап вторичной формовки при максимальной рабочей температуре. В этом этапе на конденсаторы, установленные в термостат, подается напряжение, превосходящее номинальное рабочее напряжение на 15—20 %. Конденсаторы в термостате нагреваются до максимальной рабочей температуры и выдерживаются после установления напряжения в течение 5—10 ч. В случае специальных требований по величине и стабильности тока утечки длительность вторичной формовки при повышенной температуре увеличивается до 100 и более часов [Л. 81].

При вторичной формовке неполярных конденсаторов полярность на обкладках меняется каждые 0,5—1 ч, а общее время формовки увеличивается в 2 раза.

После вторичной формовки к танталовым выводам конденсаторов привариваются медные или никелевые проволочные выводы, допускающие пайку при монтаже конденсаторов в схемы, и производится проверка параметров конденсаторов.

§ 13-2. Современные сухие танталовые электролитические конденсаторы

Сухие танталовые электролитические конденсаторы выпускаются на рабочие напряжения от 3 до 150 в. В этом интервале рабочих напряжений они имеют габаритные преимущества по сравнению с алюминиевыми электролитическими конденсаторами.

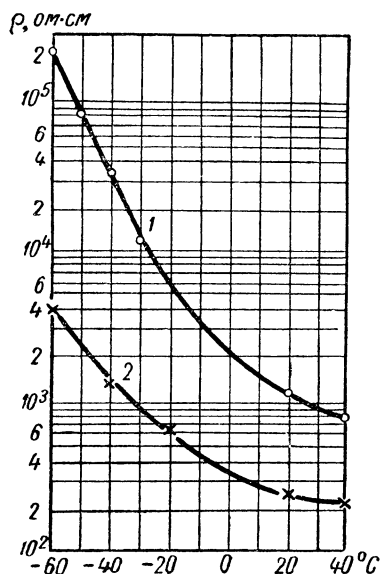


Рис. 13-2. Зависимость удельного сопротивления рабочих электролитов от температуры

1 — рабочий электролит для особо морозостойких алюминиевых конденсаторов; 2 — рабочий электролит для танталовых конденсаторов

Для различных применений изготавливаются полярные конденсаторы как с гладкими, так и с травленными анодами, а также неполярные конденсаторы. Схематичное устройство сухого танталового конденсатора представлено на рис. 13-3.

Обычно такие конденсаторы изготавливаются в цилиндрических алюминиевых корпусах с двумя проволочными выводами, уплотненными изоляторами из резины или синтетического эластомера. Материал и конструкция уплотнения играют весьма важную роль, определяя стабильность характеристик конденсатора при эксплуатации и срок службы.

Исследования изменения характеристик конденсаторов при длительной эксплуатации, в особенности при повышенных температурах,

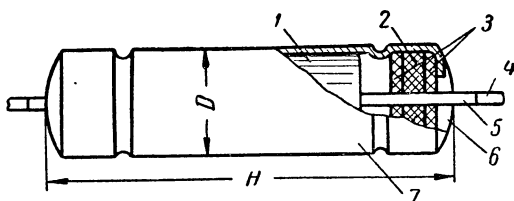


Рис. 13-3. Конструкция сухого электролитического конденсатора типа ЭТ

1 — секция; 2 — резиновая шайба; 3 — текстолитовые прокладки; 4 — вывод из никеля или меди; 5 — танталовый вывод; 6 — эпоксидная композиция; 7 — алюминиевый корпус

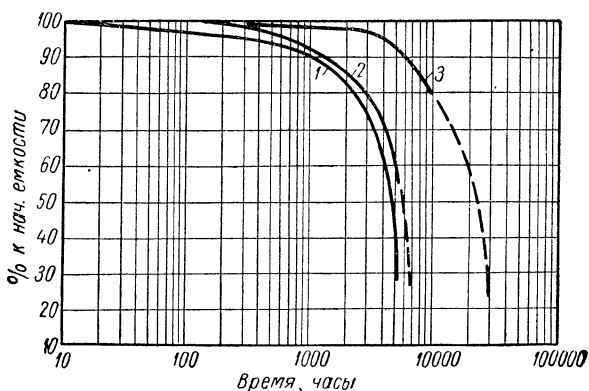


Рис. 13-4. Зависимость емкости от времени эксплуатации конденсаторов с различным уплотнением при номинальном рабочем напряжении

1 — уплотнение резиной, температура 85° С; 2 — уплотнение силиконовым эластомером, температура 125° С; 3 — уплотнение силиконовым эластомером, температура 100° С

показывают, что основным фактором старения является уменьшение емкости со временем вследствие испарения летучих фракций («высыхания») рабочего электролита. На рис. 13-4 приведена зависимость емкости от времени эксплуатации под номинальным рабочим напряжением для конденсаторов, уплотненных резиной, при температуре 85° С и конденсаторов, уплотненных силиконовым эластомером, при

температурах 100 и 125° С. Если в качестве критерия годности конденсатора принять уменьшение емкости не более, чем на 10—20%, то улучшение уплотнения может увеличить срок службы в 4—5 раз даже при повышении температуры эксплуатации с 85 до 100° С (ср. кривые 1 и 3 рис. 13-4).

Однако вследствие того, что в электролитическом конденсаторе при эксплуатации выделяются газы, полностью герметизированные корпуса, как правило, не применяются. Так, например, фирма «Дженерал Электрик», являющаяся ведущей в США по сухим танталовым электролитическим конденсаторам, применяет для уплотнения стандартных конденсаторов, предназначенных для интервала рабочих температур от — 55 до + 85° С, уплотнения из теплостойкой резины [Л. 81]. Для специальных конденсаторов, допускающих эксплуатацию при температурах до + 125° С, применяется более дорогое уплотнение из силиконового эластомера.

В особо ответственных случаях уплотненный конденсатор помещается во второй уплотненный корпус. Однако такое двойное уплотнение увеличивает габариты конденсатора.

В Советском Союзе сухие танталовые электролитические конденсаторы выпускаются для работы в интервале рабочих температур от — 60 до + 100° С. Уплотнение конденсаторов осуществляется прокладкой из морозостойкой и теплостойкой резины, зажатой между двумя шайбами из стеклотекстолита с последующей заливкой торцов оксидной композицией, как показано на рис. 13-3.

По спецификациям американских фирм электрические характеристики стандартных сухих танталовых электролитических конденсаторов должны удовлетворять требованиям, приведенным в табл. 13-1.

Таблица 13-1

Электрические характеристики сухих танталовых электролитических конденсаторов по спецификации американских фирм

Фольга	Рабочее напряжение, в	25° С			85° С			—55° С		
		допуск по емкости, %	tg δ при 60—120 гц, %	k	увеличение емкости, %	tg δ при 60—120 гц, %	k	уменьшение емкости, %	tg δ при 60—120 гц, %	k
Гладкая	3,75—14	± 20	15	0,035	25	25	0,35	45	40	0,02
	15—59	± 20	10	0,035	15	15	0,35	35	40	0,02
	60—150	± 20	10	0,035	15	15	0,35	35	40	0,02
Травленая	15—49	—15—+75	20	0,02	50	30	0,11	40	70	0,01
	50—99	—15—+50	15	0,02	50	25	0,11	40	70	0,01
	100—150	—15—+30	15	0,02	50	25	0,11	40	70	0,01

Ток утечки через 10 мин после наложения рабочего напряжения вычисляется по формуле $I = kCU$ мка, где C — емкость в мкф, U —

рабочее напряжение в v и k — коэффициент, значения которого приведены в таблице.

Сопоставление требований этой таблицы по току утечки с требованиями военных спецификаций США к постоянной времени, приведенными в табл. 4-3, показывает, что для военной аппаратуры применяются конденсаторы с удлиненной вторичной формовкой, обеспечивающей снижение тока утечки в 4—5 раз.

В Советском Союзе выпускаются сухие полярные и неполярные танталовые электролитические конденсаторы с анодами из гладкой фольги. Полярные конденсаторы обозначаются — тип ЭТ, неполярные — тип ЭТН.

Номинальные значения емкостей и рабочих напряжений, размеры и веса конденсаторов типов ЭТ и ЭТН приведены в табл. 13-2.

Таблица 13-2

Номинальные значения емкостей и рабочих напряжений, размеры и веса конденсаторов типов ЭТ и ЭТН

Номинальное напряжение, <i>в</i>	Емкость, <i>мкф</i>	Размеры, <i>мм</i> (см. рис. 13-3)		Вес, <i>г</i>
		<i>D</i>	<i>H</i>	
Конденсаторы полярные (тип ЭТ)				
6	50	8,5	40	11
6	150	11,0	46	15
6	500	14,0	65	30
15	50	11,0	40	12
15	100	11,0	52	15
15	250	14,0	65	30
30	20	10,0	40	12
30	50	11,0	52	15
30	100	14,0	53	22
60	10	10,0	40	12
60	20	11,0	46	15
60	50	14,0	53	22
100	5	8,5	40	11
100	10	11,0	46	15
100	30	14,0	65	30
150	5	10,0	40	12
150	10	11,0	52	15
150	20	14,0	53	22
Конденсаторы неполярные (тип ЭТН)				
30	20	11	46	15
30	50	14	53	22
30	70	14	65	30
60	10	11	46	15
60	25	14	53	22
60	30	14	65	30
100	5	11	46	15
100	10	14	53	22
100	20	14	65	30

Конденсаторы типов ЭТ и ЭТН выпускаются с допусками по емкости ± 20 , $\pm 30\%$ и $\pm 50\%$ — 20% .

Для конденсаторов на номинальные напряжения 100 и 150 в при температурах от 85 до 100° С рабочее напряжение понижается до 80 и 100 в соответственно. Конденсаторы на все другие напряжения работают во всем интервале температур без снижения напряжения.

По требованиям технических условий основные электрические характеристики конденсаторов типов ЭТ и ЭТН должны соответствовать данным табл. 13-3.

Ток утечки через 10 мин после наложения рабочего напряжения вычисляется по формуле $I = kCU$ мка, где C — емкость в мкф, U —

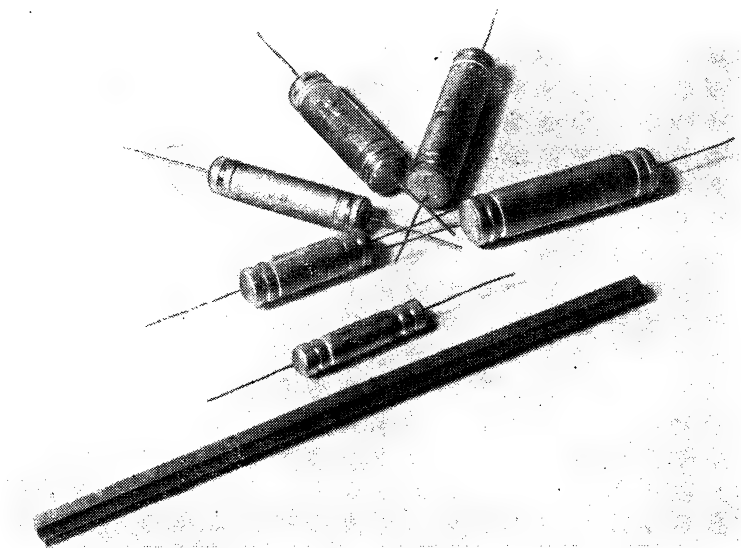


Рис. 13-5. Внешний вид конденсаторов типа ЭТ и ЭТН

рабочее напряжение в в и k — коэффициент, значения которого приведены в таблице (при температурах 70 и 85° С коэффициент k должен иметь значения 0,20 и 0,25 соответственно).

Таблица 13-3

Электрические характеристики конденсаторов типов ЭТ и ЭТН

Номинальное напряжение, в	20° С		+100° С		—60° С	
	tg δ при 50 гц, %	k	увеличе- ние емко- сти, %	k	уменьше- ние емко- сти, %	tg δ при 50 гц, %
6	15	0,05	30	0,35	50	50
15 и 30	10	0,05	25	0,35	30	50
От 60 до 150	5	0,05	20	0,35	20	30

Допускаемые амплитуды пульсации напряжения для конденсаторов типов ЭТ и ЭТН приведены в табл. 13-4.

Таблица 13-4

**Допускаемые амплитуды пульсации напряжения
для конденсаторов типов ЭТ и ЭТН**

Номинальное напряжение, в	Допускаемая амплитуда пульсации в процентах к рабочему напряжению						
	частота, гц						
	10 000	5000	2000	1000	500	100	50
От 6 до 30	0,6	1,2	3	7	10	20	30
От 60 до 150	0,3	0,7	2	5	7	15	20

Внешний вид конденсаторов типов ЭТ и ЭТН представлен на рис. 13-5.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

ОКСИДНО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ И ДРУГИЕ НОВЫЕ ТИПЫ КОНДЕНСАТОРОВ С ОКСИДНОЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ

§ 14-1. Методы изготовления танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Присутствие в электролитических конденсаторах рабочего электролита определяет главные недостатки конденсаторов этого типа. Последовательное сопротивление электролита, сильно изменяющееся с температурой, приводит к значительной температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов; выделение газов при прохождении тока через электролит затрудняет надежное уплотнение корпуса; испарение или высыхание электролита при эксплуатации приводят к уменьшению емкости и возрастанию тангенса угла потерь, а химическое взаимодействие оксидного слоя с электролитом — к увеличению тока утечки при длительном хранении.

Эти недостатки в большей степени присущи алюминиевым конденсаторам, в меньшей — танталовым, но являются принципиально неизбежными в электролитических конденсаторах.

Разработка нового типа конденсаторов, в которых диэлектриком служит также тонкий слой окиси тантала, образованный электролитическим окислением металла, но рабочий электролит заменен электронным полупроводником, знаменует собой существенный прогресс в конденсаторостроении.

Работы ряда исследователей [Л. 48, 82, 83, 84] показали, что наилучшие результаты получаются при использовании взамен рабочего

электролита слоев двуокиси марганца — MnO_2 , осаждаемой на оксидированный металл пиролитическим разложением азотнокислого марганца.

Промышленное применение получили две конструктивные разновидности оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов: с анодами из навитой спиралью оксидированной проволоки и с объемно-пористыми анодами. Проволочные аноды обычно применяются в конденсаторах емкостью до 1 мкф. Для конденсаторов большей емкости

используются объемно-пористые аноды.

Требования по чистоте, предъявляемые к танталовой проволоке и порошкам, применяемым для изготовления анодов, совпадают с требованиями к этим материалам в производстве объемно-пористых электролитических конденсаторов.

Начальные операции по изготовлению анодов, а именно очистка и отжиг проволоки в вакууме, прессовка и спекание анодов и их первичная формовка также совершенно аналогичны этим операциям при изготовлении анодов объемно-пористых электролитических конденсаторов.

Следует, однако, указать, что для получения малых и стабильных токов утечки напряжения формовки должны превосходить

рабочие напряжения приблизительно в 3 раза. После формовки поверхность анодов покрывается тонким, сплошным, однородным слоем окиси марганца.

Для этой цели формованные аноды погружаются в 50% водный раствор азотнокислого марганца. Проволочные аноды выдерживаются в этом растворе 1 мин, объемно-пористые, в зависимости от размеров, — от 3 до 15 мин.

Пропитанные раствором азотнокислого марганца аноды переносятся в печь и нагреваются в течение нескольких минут до полного разложения азотнокислого марганца и перехода его в двуокись марганца.

Температура разложения азотнокислого марганца весьма критична, так как определяет характер проводимости и величину удельного сопротивления получаемой двуокиси марганца.

Исследования В. И. Бочаровой показали, что в интервале температур 350—400° С образуется двуокись марганца с электронной проводимостью. Зависимость удельного сопротивления двуокиси мар-

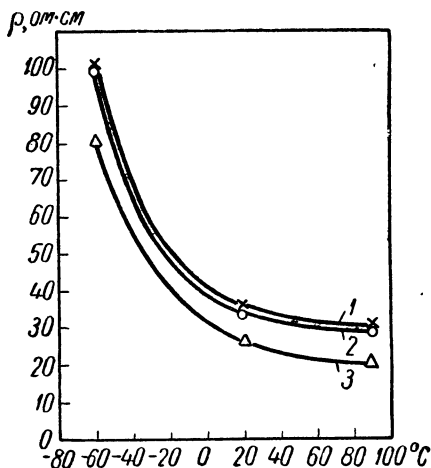


Рис. 14-1. Зависимость удельного сопротивления MnO_2 от температуры
Температура разложения азотнокислого марганца: 1 — 450° С; 2 — 350° С; 3 — 400° С

ганца от температуры, измеренная на таблетках, прессованных из порошка, осажденного при температурах разложения 350, 400 и 450° С, представлена на рис. 14-1. Из рисунка видно, что образцы, полученные при 400° С, имеют во всем интервале температур наименьшее значение удельного сопротивления.

Опыты Бочаровой показали также, что наименьшему значению удельного сопротивления двуокиси марганца соответствует и наименьшее значение тангенса угла потерь оксидно-полупроводникового конденсатора. На рис. 14-2 сопоставлены зависимости удельного сопротивления двуокиси марганца и тангенса угла потерь оксидно-полупроводникового конденсатора от температуры разложения азотнокислого марганца. Из рисунка видно, что как минимум удельного сопротивления, так и минимум тангенса угла потерь соответствуют температуре разложения 400° С.

Вследствие этого пиролиз азотнокислого марганца на оксидированных танталовых анодах должен производиться при температурах, близких к 400° С.

Из рисунков 14-1 и 14-2 видно, что удельное сопротивление двуокиси марганца, полученной разложением при 400° С, равно 25—26 ом·см и возрастает при охлаждении до — 60° С не более, чем в 3—3,5 раза.

Следует учесть, что эти величины получены при измерениях пористых таблеток. Истинное значение удельного сопротивления сплошного слоя двуокиси марганца на танталовом аноде еще существенно меньше.

Если учесть, что слой двуокиси марганца, покрывающий анод, очень тонок (меньше 1 мм) и он непосредственно контактируется с отрицательным выводом конденсатора, то станет ясным, что последовательное сопротивление оксидно-полупроводниковых конденсаторов во всем интервале рабочих температур значительно меньше, чем у сухих и жидкостных электролитических конденсаторов.

При покрытии оксидированного анода двуокисью марганца, для получения сплошного, однородного слоя операцию погружения в раствор азотнокислого марганца с последующим пиролизом при 400° С приходится повторить несколько раз (для объемно-пористых анодов — до 10 раз).

При разложении азотнокислого марганца оксидный слой на аноде повреждается. Для его восстановления после осаждения каждых 2—4 слоев и после осаждения последнего слоя двуокиси марганца производятся промежуточные формовки анодов.

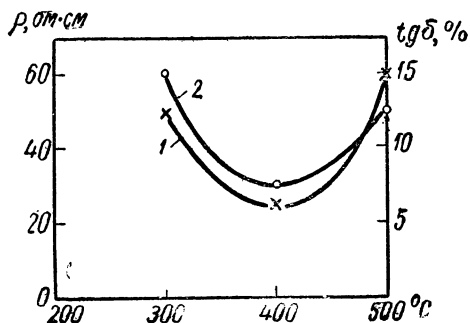


Рис. 14-2. Зависимость удельного сопротивления MnO_2 (кривая 1) и тангенса угла потерь конденсаторов (кривая 2) от температуры разложения азотнокислого марганца

Каждая промежуточная формовка осуществляется в водном растворе борной кислоты с добавкой буры или водном растворе хлористого лития при напряжении, составляющем 65—85% от напряжения первичной формовки. Продолжительность промежуточных формовок составляет 1—1,5 ч.

Готовые аноды после промывки и сушки покрываются слоем коллоидного графита и слоем свинцово-оловянного припоя или меди. В качестве контактного покрытия могут применяться также проводящие краски, например, лаки с мелкодисперсным серебром.

Контактное покрытие используется, как это видно из рис. 14-3, на котором представлен разрез оксидно-полупроводниковых конденсаторов с проволочным (а) и объемно-пористым (б) анодами, для припайки анода в металлический корпус. Такой монтаж обеспечивает надежный электрический контакт отрицательной обкладки с внешним выводом и высокую устойчивость конденсатора к механическим воздействиям.

Для получения стабильных токов утечки собранные конденсаторы подвергаются вторичной формовке (тренировка).

Вторичная формовка оксидно-полупроводниковых конденсаторов производится в два этапа. На первом этапе при комнатной температуре напряжение медленно поднимается при токе 20—40 мкА на конденсатор до значения, превосходящего в 1,5—3 раза рабочее напряжение, и конденсаторы выдерживаются при этом напряжении 4—6 ч.

Второй этап вторичной формовки проводится при максимальной рабочей температуре (+ 85°С). Конденсаторы устанавливаются в нагретый термостат, и на них подается напряжение, равное номинальному рабочему напряжению. В этих условиях конденсаторы выдерживаются 10 ч. После вторичной формовки проверяются электрические характеристики конденсаторов.

§ 14-2. Современные оксидно-полупроводниковые конденсаторы

Два варианта конструкции анодов оксидно-полупроводниковых конденсаторов разделяют их на две группы, несколько отличающиеся характеристиками и назначением.

Конденсаторы с проволочными анодами, перекрывающие диапазон емкостей от 0,033 до 1 мкФ, по удельным емкостям существенно уступают сухим и объемно-пористым электролитическим конденсато-

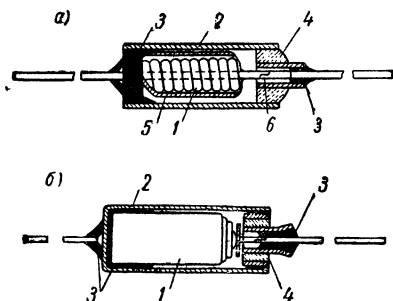


Рис. 14-3. Оксидно-полупроводниковые конденсаторы с проволочным (а) и объемно-пористым (б) анодами

1 — анод; 2 — металлический корпус; 3 — припой; 4 — стеклянный изолятор; 5 — контактный слой; 6 — место сварки танталового провода с медным выводом

рам. Но зато зависимость полного сопротивления (Z) и добротности этих конденсаторов от частоты в широком интервале частот приближает их к конденсаторам с бумажным или пленочным диэлектриком [Л. 82], которые они в ряде случаев могут заменять с большим выигрышем в объеме и весе в схемах малогабаритной аппаратуры.

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы с объемно-пористыми анодами изготавливаются в диапазоне емкостей от 1 до 300 мкф. Конденсаторы этого типа отличаются отсутствием прослойки электролита между анодом и стенками корпуса. Хотя отношение формовочного напряжения к рабочему у этих конденсаторов в 2—3 раза выше, чем у электролитических, по удельным габаритным характеристикам они в среднем несколько лучше танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов и являются в настоящее время конденсаторами с наименьшим удельным объемом.

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы выпускаются на рабочие напряжения от 6 до 30—35 в для работы в интервале температур от -80 до $+85^{\circ}\text{C}$.

По данным технических бюллетеней американских фирм, современные оксидно-полупроводниковые конденсаторы должны удовлетворять следующим требованиям.

Ток утечки через 5 мин после наложения номинального рабочего напряжения не должен превосходить 2 мка при температуре 25°C и 10—15 мка при температуре $+85^{\circ}\text{C}$.

Тангенс угла потерь при 25°C и частоте 120 гц не должен быть больше 0,06.

Уменьшение емкости при охлаждении конденсаторов от 25°C до -80°C не должно превосходить 13—15% и увеличение емкости при нагревании конденсаторов от 25°C до $+85^{\circ}\text{C}$ не должно превосходить 12—13%.

В Советском Союзе разработаны и освоены в производстве оксидно-полупроводниковые конденсаторы с проволочными и объемно-пористыми анодами. Этим конденсаторам присвоено наименование — тип ОП.

Номинальные емкости, рабочие напряжения, габаритные размеры и веса отечественных оксидно-полупроводниковых конденсаторов приведены в табл. 14-1.

Оксидно-полупроводниковые конденсаторы выпускаются с допусками по емкости: ± 10 ; ± 20 ; $\pm 30\%$.

По требованиям технических условий основные электрические характеристики конденсаторов типа ОП должны соответствовать данным табл. 14-2.

Допускаемые амплитуды пульсации напряжения переменного тока для конденсаторов типа ОП приведены в табл. 14-3.

Внешний вид оксидно-полупроводниковых конденсаторов типа ОП представлен на рис. 14-4.

Помимо самостоятельного применения, оксидно-полупроводниковые конденсаторы приобрели чрезвычайно важное значение как один из основных элементов в системе микромодульного конструирования электронной аппаратуры.

**Номинальные емкости, рабочие напряжения, размеры
и веса конденсаторов типа ОП**

Тип анода	Емкость, мкф	Размеры: $d \times l$, мм			
		номинальные рабочие напряжения, в			
		6	15	20	30
Проволочные аноды	0,033	—	—	—	$3,2 \times 7,5$
	0,047	—	—	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$
	0,068	—	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 13$
	0,100	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$
	0,150	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$
	0,220	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	—
	0,330	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	—	—
	0,470	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	—	—
	0,680	$4,0 \times 13$	—	—	—
	1,0	$4,0 \times 13$	—	—	—
Объемно-пористые аноды	1,0	—	—	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$
	1,5	—	—	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$
	2,2	—	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 10$
	3,3	$3,2 \times 7,5$	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 10$
	4,7	$3,2 \times 7,5$	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 13$
	6,8	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$
	10,0	$4,0 \times 10$	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	$7,2 \times 12$
	15,0	$4,0 \times 13$	$4,0 \times 13$	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 12$
	22,0	$4,0 \times 13$	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 16$
	33,0	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 16$	$7,2 \times 16$
	47,0	$7,2 \times 12$	$7,2 \times 16$	$7,2 \times 16$	—
	68,0	$7,2 \times 16$	$7,2 \times 16$	—	—
	100,0	$7,2 \times 16$	—	—	—

Вес конденсаторов:	при габаритах	$3,2 \times 7,5$	не более	1,5 г
	»	$4,0 \times 10$	»	2,0 г
	»	$4,0 \times 13$	»	2,0 г
	»	$7,2 \times 12$	»	5,5 г
	»	$7,2 \times 16$	»	5,5 г

Таблица 14-2

Электрические характеристики конденсаторов типа ОП

Произведение CU , мкф·в	20° С		+85° С		—80° С	
	ток утеч- ки, мка	tg δ при 50 гц, %	увеличе- ние ем- кости, %	ток утеч- ки, мка	уменьше- ние ем- кости, %	tg δ при 50 гц, %
Меньше 225	2	10	35	20	35	20
Больше 225	4	15	35	40	35	30

Применение в этой системе стандартных элементов одинаковой формы и размеров дает возможность осуществить автоматическую сборку и резко уменьшить габариты приборов, доводя плотность мон-

также до 20—30 деталей в 1 см³. Один из распространенных вариантов такой системы заключается в следующем [Л. 85, 86, 87].

Все схемные элементы — конденсаторы, сопротивления и т. д. располагаются на одинаковых керамических платах (рис. 14-5), имеющих поперечные размеры 7,5—11 мм и толщину 0,25—0,35 мм. Керамические платы имеют 12 металлизированных пазов (по 3 на каждой стороне), которые используются как выводы элемента.

Различные элементы электрической схемы, изготовленные в виде плат стандартных размеров, складываются в стопку — «этажерку»,

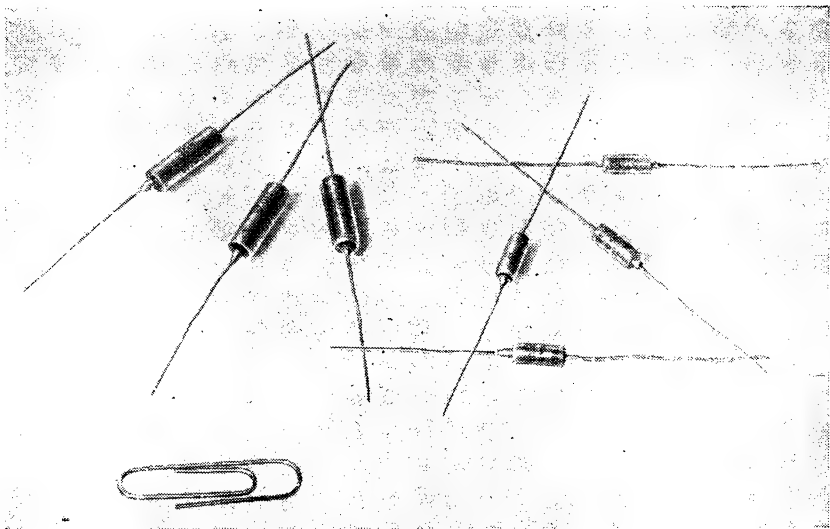


Рис. 14-4. Внешний вид конденсаторов типа ОП

которая по пазам пропаивается проводами, образуя схему функционального блока — микромодуль.

Из отдельных функциональных узлов — микромодулей — собираются на панелях с печатным монтажом приборы разного назначения.

Таблица 14-3

Допускаемые амплитуды пульсации напряжения
для конденсаторов типа ОП

Вид анода	Допускаемая амплитуда пульсации в процентах к рабочему напряжению				
	частота, гц				
	10 000	5000	1000	500	50
Проволочные	1,6	2,5	7	10	40
Объемно-пористые .	0,8	1,25	3,5	5	20

Создание для таких устройств микромодульного конденсатора большой емкости представляло большие трудности из-за малых габаритов стандартной керамической платы.

Эта задача была успешно решена при помощи анодов оксидно-полупроводниковых конденсаторов специальной конструкции, приспособленных для монтажа на стандартную керамическую плату.

Для этой цели аноды оксидно-полупроводниковых конденсаторов изготавливаются в виде тонких дисков или пластин квадратного сечения. Анод приклеивается на керамическую плату, запрессованный в анод танталовый проволоочный вывод контактируется с одним пазом платы, а покрытая металлом поверхность анода — с другим пазом. Один из

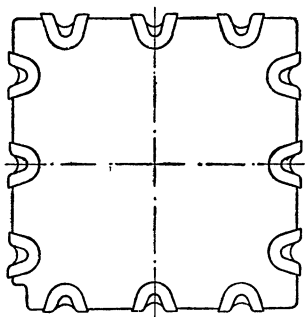


Рис. 14-5. Керамическая плата микромодульного элемента

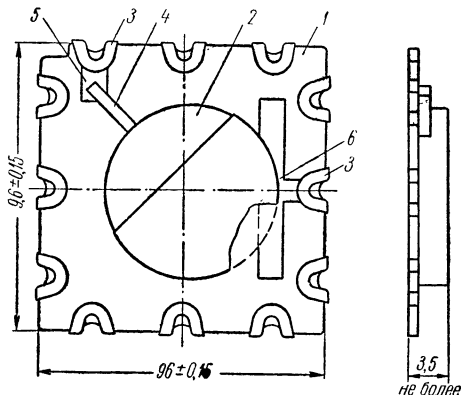


Рис. 14-6. Микромодульный оксидно-полупроводниковый конденсатор

1 — керамическая плата; 2 — анод; 3 — металлизированный паз; 4 — вывод анода; 5 — контакт анода с металлизированным пазом; 6 — контакт катода с металлизированным пазом

вариантов микромодульного оксидно-полупроводникового конденсатора изображен на рис. 14-6. Конденсаторные элементы такой конструкции изготавливаются емкостью от 0,1 до 10 мкф на рабочие напряжения от 6 до 35 в.

Выпускаемые в настоящее время в промышленном производстве оксидно-полупроводниковые конденсаторы имеют по сравнению с сухими и жидкостными танталовыми электролитическими конденсаторами существенные ограничения по интервалу рабочих температур и диапазону рабочих напряжений.

Эти ограничения связаны с тем, что оксидный полупроводник — MnO_2 не обеспечивает такого же быстрого и радикального восстановления оксидного слоя по дефектным местам — порам и трещинам, какое имеет место в электролите.

Именно вследствие этого отношение напряжения формовки к рабочему напряжению в оксидно-полупроводниковых конденсаторах значительно выше, чем в электролитических.

Однако установившиеся в практике верхние значения рабочего напряжения и рабочей температуры не являются принципиально

предельными. Как показал Фрайоли (A. V. Fraioli) [Л. 88], имеется реальная перспектива повысить рабочее напряжение оксидно-полупроводниковых конденсаторов до 100 в и расширить интервал рабочих температур до 125—150° С.

В своей работе Фрайоли, исследуя зависимость емкости оксидно-полупроводниковых конденсаторов от времени старения в различных режимах по температуре и напряжению, установил, что в наиболее суровых режимах емкость, измеряемая при температуре, при которой производилось старение, сначала убывает, а затем стабилизируется. Измерение емкости при комнатной температуре на конденсаторах, прошедших старение в различных режимах, не обнаруживает существенных изменений. Кривые, характеризующие эту закономерность, представлены на рис. 14-7.

Если измерить зависимость емкости от температуры на партии конденсаторов до длительных испытаний на старение и после таких испытаний в суровом режиме (60 в, 85° С), то при повышенных температурах кривая для свежих конденсаторов проходит выше, как это показано на рис. 14-8.

В результате старения конденсаторы как бы теряют некоторую добавочную емкость, которая проявляется у свежих конденсаторов при повышенной температуре.

Наблюдение за током утечки при старении в суровых режимах показывает, что сначала ток возрастает, проходит через максимум и приблизительно к тому времени, к которому емкость стабилизируется, ток также спадает до некоторого постоянного больше не изменяющегося со временем значения.

Для толкования этих явлений Фрайоли предполагает, что как при первоначальном окислении тантала, так и при разложении азотнокислого марганца в оксидном слое возникают слабые места,

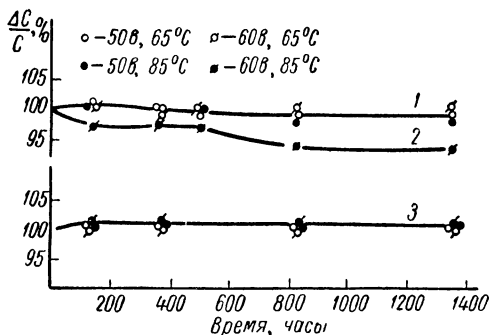


Рис. 14-7. Зависимость емкости оксидно-полупроводниковых конденсаторов от времени при различных режимах старения:

1 и 2 — измерения при температуре, при которой испытывались конденсаторы; 3 — измерения при температуре 25° С

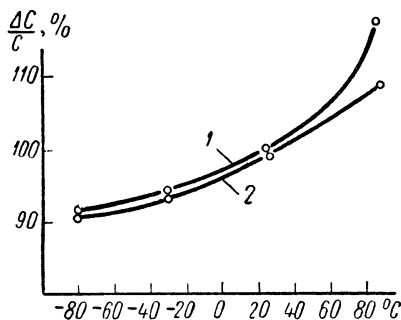


Рис. 14-8. Зависимость емкости оксидно-полупроводниковых конденсаторов от температуры до старения (1) и после старения под напряжением 60 в при температуре 85° С (2)

по которым при промежуточных формовках между нанесениями слоев двуокиси марганца происходят местные пробои.

Предполагается, что повторные пробои по дефектным местам приводят к диффузии тантала в участки оксидного слоя, прилегающие к дефектным местам, вследствие чего в них образуются зоны с повышенной электронной проводимостью.

На рис. 14-9, а представлено схематическое изображение зоны с повышенной проводимостью, возникшей в оксидном слое вследствие местных пробоев. Проводящая зона условно изображена в виде конуса с широким основанием на танталовом аноде, что, однако, не предполагает геометрическую форму канала пробоя, а графически характеризует уменьшение концентрации ионов тантала в оксидном слое по

направлению к границе раздела с двуокисью марганца. Внутри зоны существует уровень, выше которого при данной температуре материал зоны имеет высокое сопротивление и работает как диэлектрик. Ниже этого уровня концентрация примесей тантала достаточно велика, чтобы сделать материал проводящим, и эта часть зоны действует как продолжение анода.

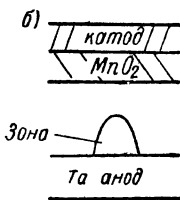
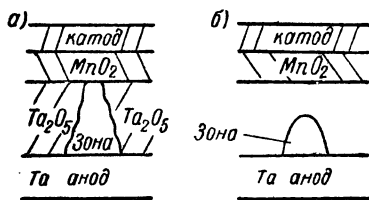
Граница раздела проводящей и непроводящей части зоны перемещается с изменением температуры. При повышении температуры эта граница

передвигается к слою двуокиси марганца, уменьшая толщину диэлектрической части зоны. Перемещение границы раздела многих зон при изменениях температуры вызывает соответствующие изменения емкости конденсатора, которые накладываются на линейное изменение емкости с температурой сплошных участков оксидного слоя.

При длительном воздействии высокой температуры и электрического поля (суровые режимы старения) часть диффузионно распределенной примеси тантала в зоне пробоя может окисляться кислородом, отщепляющимся от двуокиси марганца. Вследствие этого толщина диэлектрической части зоны в результате старения увеличивается. Схематическое распределение примеси металла в зоне пробоя после старения изображено на рис. 14-9, б.

Предлагаемая модель объясняет изображенные на рис. 14-7 и 14-8 изменения емкости со временем при старении в суровых режимах испытания и потерю добавочной емкости при повышенных температурах после старения.

Эта же модель позволяет сделать предположения о механизме, приводящем к возрастанию тока утечки в первый период старения. Действие повышенной температуры и электрического поля в канале пробоя вызывает два противоположных процесса. При высокой температуре граница раздела проводящей и диэлектрической частей зоны пробоя смещается вверх. При уменьшении толщины диэлектрической



части зоны напряженность поля в ней возрастает, что влечет за собой увеличение тока и дальнейший разогрев. Однако возрастание напряженности поля в тонкой диэлектрической части зоны ускоряет и процесс окисления избыточного тантала в зоне пробоя кислородом, отщепляющимся от двуокиси марганца, что ведет к понижению границы раздела проводящей и диэлектрической частей зоны и к уменьшению тока утечки.

Взаимодействие этих двух процессов в зависимости от величины приложенного напряжения и окружающей температуры может привести как к прогрессирующему возрастанию тока утечки и пробоем конденсатора, так и к прохождению тока через максимум с последующей стабилизацией.

Рассмотренный механизм старения оксидно-полупроводниковых конденсаторов позволяет подойти к выбору режимов первичных и промежуточных формовок, а также режима тренировки готовых конденсаторов, при которых может быть повышен предел рабочего напряжения и расширен интервал рабочих температур.

§ 14-3. Новые типы конденсаторов с оксидной изоляцией

Дефицитность и высокая стоимость тантала заставляют вести исследования по более эффективному использованию его в конденсаторостроении, а также по изысканию возможности полной или частичной его замены другими вентильными металлами.

Рассмотренные в первой части книги работы по исследованию электрических характеристик оксидных слоев на вентильных металлах между металлическими электродами [Л. 36, 37 и 44] определили возможность создания опытных конструкций конденсаторов с улучшенными электрическими характеристиками в широком интервале температур и частот, которые могут быть названы оксидно-металлическими конденсаторами.

В работе Берри и Слоан [Л. 36] приведены сведения о разработке конденсаторов из тантала, которые авторы называют «печатными». Элементарный печатный конденсатор изготавливается катодным распылением слоя тантала на изоляционную подложку из керамики или стекла; после оксидирования тантала на оксидный слой наносится испарением в вакууме второй электрод из золота.

Схематическое устройство печатного конденсатора из двух элементов представлено на рис. 14-10.

По мысли авторов, при катодном распылении тантала имеющиеся в нем примеси других металлов распределяются равномерно по всему осадку и не образуют на поверхности точечных посторонних включений, вследствие чего конденсатор имеет высокое сопротивление изоляции и может быть использован при рабочем напряжении, составляющем при температурах до $+65^{\circ}\text{C}$ 50% от значения напряжения, при котором формовался оксидный слой. При более высоких температурах рабочее напряжение должно снижаться.

Конденсаторы такого типа работоспособны в интервале температур от -200°C до $+200^{\circ}\text{C}$.

Макетные образцы конденсаторов из одного элемента были изготовлены емкостью от 2000 $nф$ до 0,25 $мкф$ на рабочие напряжения от 5 до 100 в. Постоянная времени таких конденсаторов при комнатной температуре достигала значения 60 000 сек. Тангенс угла потерь порядка 0,008 при 100 $гц$ и 0,1—0,8 при 100 $кгц$.

В работе Беловой, Горской и Закгейма [Л. 37] исследована другая конструкция оксидно-металлических конденсаторов, в которой аноды изготовлены из оксидированной фольги, наклеенной на изоляционную подложку, а второй электрод осуществлен напылением тонкого слоя алюминия (см. рис. 2-7). Влияние включений посторонних металлов в аноде исключается специальной тренировкой, при кото-

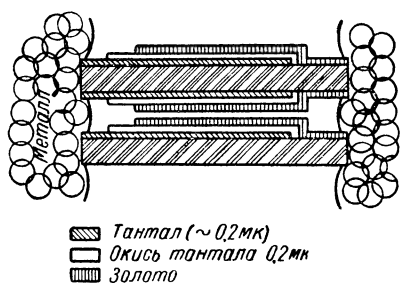


Рис. 14-10. Схематическое изображение двухслойного оксидно-металлического конденсатора

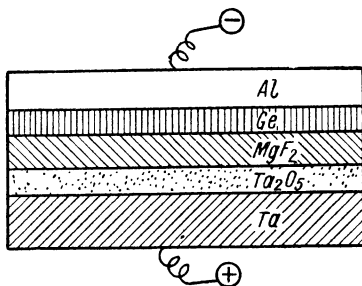


Рис. 14-11. Схема устройства оксидно-металлического конденсатора по Кобаяси

рой второй алюминиевый электрод оплавляется вокруг проводящих включений. В этой работе исследованы электрические характеристики макетных образцов с анодами из алюминия, тантала и циркония и показано, что до температуры 120—150° С сохраняется достаточно высокое сопротивление изоляции в конденсаторах со всеми тремя вентильными металлами.

Кобаяси [Л. 44] предложил конструкцию фольгового конденсатора, допускающего работу при высоких температурах, в которой поверх оксидного слоя на танталовой фольге наносятся испарением в вакууме тонкие слои диэлектрика — MgF_2 или CaF_2 и полупроводника — германия. Вторая обкладка конденсатора осуществляется испарением в вакууме поверх германия тонкого слоя алюминия. Схематическое изображение конденсатора такого типа показано на рис. 14-11.

Дополнительный слой теплостойкого диэлектрика из MgF_2 или CaF_2 перекрывает дефектные места в оксидном слое, что резко уменьшает брак по коротким замыканиям и снижает ток утечки. При правильном выборе толщины этого слоя емкость конденсаторов уменьшается не более, чем на 20% по сравнению с емкостью конденсаторов, у которых слой диэлектрика отсутствует.

Вследствие малой толщины слоев германия и алюминия конденсаторы обладают свойством самовосстановления при случайных пробох.

Конденсаторы Кобаяси имеют при комнатной температуре ток утечки порядка $0,2 \text{ мка/мкф}\cdot\text{в}$. В интервале температур от -100° до $+200^\circ \text{С}$ емкость этих конденсаторов изменяется линейно с температурой и температурный коэффициент емкости составляет $5-10 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. При -180°С емкость конденсаторов составляет приблизительно 80% от значения при комнатной температуре. Тангенс угла потерь мало изменяется в интервале температур от -180° до $+200^\circ \text{С}$, и его среднее значение равно 3% при частоте 1000 *гц*. Конденсаторы отличаются малой частотной зависимостью емкости и тангенса угла потерь в диапазоне частот от 100 до 10 000 *гц*.

Испытания на срок службы под номинальным напряжением при температурах 150°С в течение 7000 *ч* и температуре 200°С в течение 1000 *ч* показали уменьшение емкости не более, чем на 5—10% и некоторое уменьшение тангенса угла потерь. По данным автора, конденсаторы могут изготавливаться на рабочие напряжения до 100 *в* для интервала температур от -200° до $+200^\circ \text{С}$.

Другим интересным примером оксидно-металлического конденсатора является разработанный фирмой Филко в США конденсатор на основе алюминия [Л. 89].

При изготовлении этого конденсатора спектрально чистый алюминий испаряется в вакууме при давлении $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ на подложку из пирекса или другого стекла. Осадок оксидируется в течение 10—20 *мин* в электролитической ванне при комнатной температуре. После промывки на оксидный слой наносится второй электрод (также из алюминия) испарением в вакууме.

Такая технология позволяет получать малогабаритные конденсаторы небольшой емкости с характеристиками, приведенными в табл. 14-4.

Таблица 14-4

Характеристики алюминиевых оксидно-металлических конденсаторов

Напряжение формовки, <i>в</i>	Емкость, <i>мкф/см²</i>	Тангенс угла потерь	Ток утечки при 2/3 напряжения формовки, <i>мка/см²</i>
20	$0,31 \pm 8\%$	$0,05 \pm 0,03$	0,005
30	$0,158 \pm 6\%$	$0,043 \pm 0,013$	0,001
45	$0,112 \pm 3\%$	$0,017 \pm 0,006$	0,0001

В конденсаторах этого типа рабочее напряжение устанавливается равным 90% от напряжения формовки. Конденсаторы работоспособны в интервале температур от -200° до $+200^\circ \text{С}$.

Аналогичные конденсаторы были получены на основе титана [Л. 98]. Формовкой при большой плотности тока в электролите из смеси насыщенного водного раствора щавелевой кислоты и этилового спирта тонких слоев титана, осажденных испарением в вакууме на

диэлектрическую подложку, были получены однородные слои TiO_2 с малым током утечки. Второй электрод наносился также испарением алюминия в вакууме. Емкость на 1 см^2 поверхности в таких конденсаторах изменялась обратно пропорционально напряжению формовки и составляла при напряжении формовки 22 в $0,55 \text{ мкф/см}^2$, а при напряжении формовки 112 в $0,12 \text{ мкф/см}^2$. Тангенс угла потерь при частоте 1000 гц имел значения от 0,02 до 0,05. Емкость и тангенс угла потерь в диапазоне температур от -200°C до $+150^\circ \text{C}$ изменяются незначительно. Температурный коэффициент емкости титановых оксидно-металлических конденсаторов не превышает $\pm 300 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Диэлектрическая проницаемость оксидных слоев на титане, полученных таким способом, равняется 40.

Имеются попытки использовать превосходные электрические характеристики Al_2O_3 при высоких температурах для изоляции конденсаторов с верхним пределом рабочей температуры 500°C .

Фирма «Дженерал Электрик» [Л. 90] применила для этой цели фольгу из чистого алюминия, в который добавлялось 6—8% окиси алюминия. Фольга оксидировалась сначала в электролите второй группы (серная, щавелевая или фосфорная кислоты) с образованием пористого оксидного слоя толщиной 7,5 мк . Затем на эту фольгу наносился плотный оксидный слой в электролите первой группы при напряжении формовки 1000 в. Из двух оксидированных лент наматывалась цилиндрическая секция конденсатора, которая помещалась в герметизированный керамический корпус.

Таким способом изготовлены образцы конденсаторов емкостью до 0,06 мкф . Конденсаторы имели при 500°C постоянную времени 40 сек. При испытании конденсаторов в течение 1500 ч под напряжением 100 в при температуре 500°C не было обнаружено заметных изменений характеристик.

Исследования с целью замены тантала в электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторах проводятся на ниобии, цирконии, титане и вольфраме.

Опыты с титаном и вольфрамом установили нестабильность оксидных слоев на них в электролитах. Вследствие этого до настоящего времени не удалось получить электролитических конденсаторов из этих металлов.

При оценке вентильных металлов для применения в качестве анодов в электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторах, помимо их стоимости и доступности, важную роль играют такие характеристики самих металлов и конденсаторов на их основе, как температура плавления, плотность, максимальное напряжение формовки, относительная емкость на единицу поверхности и единицу веса и, наконец, электрические параметры конденсаторов и их стабильность.

Некоторые из этих характеристик, позволяющие произвести предварительную оценку металлов с точки зрения использования в качестве анодов в конденсаторах, приведены в табл. 14-5.

Из таблицы видно, что ниобий и цирконий могут рассматриваться как перспективные вентильные металлы для конденсаторов.

Некоторые характеристики вентильных металлов
и конденсаторов на их основе

Металл	Температура плавления, °C	Плотность, г/см ³	Максималь- ное напряже- ние формовки, в	Относитель- ная емкость на 1 см ²	Относитель- ная емкость на 1 г
Тантал	2980	16,6	250	1	1
Ниобий	2410	8,6	250	1,3	2,5
Цирконий	1860	6,5	> 500	0,53	1,35
Алюминий	660	2,7	> 500	0,40	2,46

Ниобий имеет существенные преимущества перед цирконием, так как обеспечивает меньшие габариты и меньший расход металла на единицу емкости. Даже по сравнению с танталом он лучше по обоим этим показателям. Помимо этого, высокая температура плавления ниобия позволяет производить спекание прессованных из порошков анодов при температурах до 2100° С и достигать такой же очистки от примесей, какая получается при спекании анодов из тантала. Цирконий интересен тем, что при соответствующем выборе электролита допускает формовку при напряжениях, превосходящих 500 в.

Опыты по использованию этих металлов показали, что на базе ниобия и циркония могут быть получены сухие (с фольговыми обкладками), жидкостные (с объемно-пористыми анодами) электролитические и оксидно-полупроводниковые конденсаторы на низкие рабочие напряжения. В настоящее время начато производство оксидно-полупроводниковых конденсаторов из алюминия [Л. 99] и ниобия [Л. 100]. Ведутся разработки таких конденсаторов на основе кремния.

Важное с точки зрения экономии тантала значение имеют работы по применению для анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов сплавов ниобия с танталом. Предварительные результаты этих работ позволяют ожидать весьма эффективного снижения расхода тантала.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 15-1. Ток утечки и сопротивление изоляции электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Сила тока, протекающего через электролитический конденсатор при наложении на него напряжения, и сопротивление изоляции, вычисленное по этому току и напряжению, в сильной степени зависят от ряда факторов.

Важнейшими технологическими факторами, определяющими ток утечки и сопротивление изоляции электролитического конденсатора, являются чистота металла анода и реактивов, использованных для приготовления рабочего электролита, способ и режим первичной формовки оксидного слоя, состав и консистенция рабочего электролита.

Так же как в конденсаторах других типов, ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов зависят от температуры, величины приложенного напряжения (напряженности поля в диэлектрике) и времени, протекшего с момента приложения напряжения, причем зависимость от двух последних факторов в электролитических конденсаторах выражена гораздо более резко, чем в конденсаторах других типов.

В отличие от конденсаторов с другими диэлектриками ток утечки и сопротивление изоляции электролитических конденсаторов сильно зависят от времени, в течение которого конденсаторы хранились без включения под напряжение.

Вследствие резкой зависимости тока утечки и сопротивления изоляции электролитических конденсаторов от напряжения и времени, для определенности принято характеризовать эти конденсаторы теми значениями тока утечки и сопротивления изоляции, которые устанавливаются через 10 мин после включения под номинальное рабочее напряжение постоянного тока.

Несмотря на то, что в настоящее время в производстве электролитических конденсаторов применяются очень чистые материалы и реактивы, сопротивление изоляции алюминиевых электролитических конденсаторов относительно низко и заметно уступает сопротивлению изоляции конденсаторов с другими диэлектриками.

Танталовые электролитические и оксидно-полупроводниковые конденсаторы, в особенности конденсаторы с объемно-пористыми анодами, имеют более высокое сопротивление изоляции и приближаются по этой характеристике к бумажным конденсаторам.

Для количественного сравнения в табл. 15-1 сопоставлены значения постоянной времени при температуре 20°C , достигаемые в лучших современных электролитических конденсаторах различных типов, со значениями постоянной времени конденсаторов других типов.

При наложении на электролитический конденсатор номинального рабочего напряжения в первые несколько десятков секунд ток утечки быстро убывает. С течением времени скорость спадания тока утечки уменьшается, однако медленное убывание его может наблюдаться в течение нескольких часов.

Характерные зависимости тока утечки от времени для алюминиевых электролитических конденсаторов с разными рабочими электролитами приведены на рис. 15-1. Как видно из этого рисунка, существ-

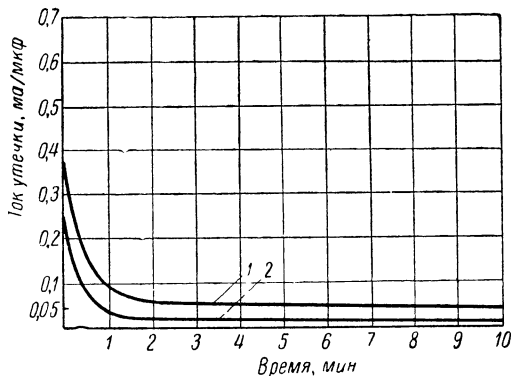


Рис. 15-1. Зависимость тока утечки от времени для алюминиевых электролитических конденсаторов на рабочее напряжение 450 в
1 — морозостойкий сухой электролитический конденсатор; 2 — сухой электролитический конденсатор с вязким электролитом

Таблица 15-1
Постоянная времени конденсаторов различных типов

Наименование конденсатора	Постоянная времени при 20°C , сек
Алюминиевый электролитический с обкладками из фольги (сухой)	50 — 100
Танталовый электролитический с обкладками из фольги (сухой)	200 — 500
Танталовый электролитический с объемно-пористым анодом (жидкостный)	2000 — 4000
Оксидно-полупроводниковый танталовый с объемно-пористым анодом	500 — 2000
Слюдяной	500 — 1000
Бумажный и металобумажный	2000 — 10000
Стирофлексный	100000 — 1000000

венное влияние на величину тока утечки оказывают вязкость и удельное сопротивление рабочего электролита. При одинаковой чистоте материалов ток утечки в конденсаторах с менее вязким и более проводящим рабочим электролитом — больше. Вследствие этого морозостойкие электролитические конденсаторы, в которых рабочие электролиты имеют меньшую вязкость и более низкое удельное сопротивление, отличаются повышенными токами утечки.

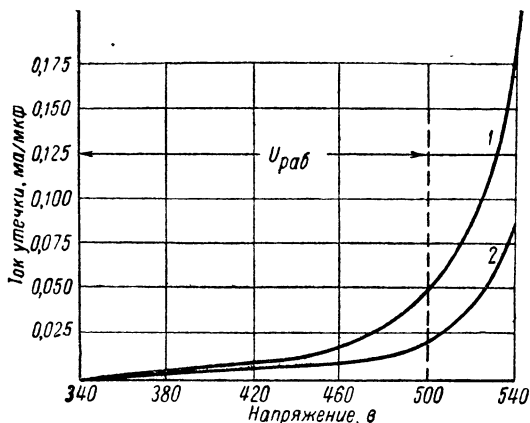


Рис. 15-2. Зависимость тока утечки от напряжения для алюминиевых электролитических конденсаторов на рабочее напряжение 500 в. Обозначения кривых те же, что и на рис. 15-1

имеются сквозные поры, часть которых остается заполненной рабочим электролитом при анодном включении конденсатора и представляет, таким образом, пути, по которым замыкается ток. Аналогичная зависимость тока утечки от времени наблюдается и у танталовых

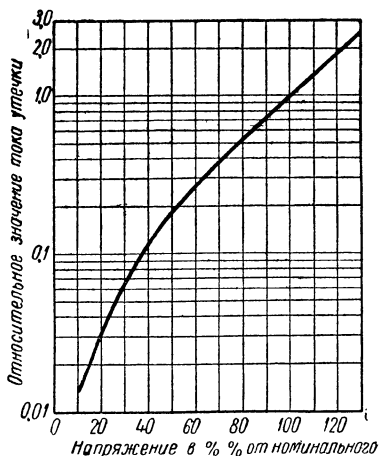


Рис. 15-3. Зависимость тока утечки от напряжения для оксидно-полупроводникового танталового конденсатора

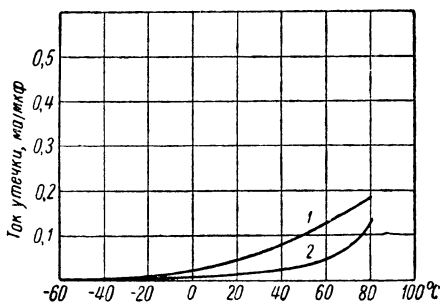


Рис. 15-4. Зависимость тока утечки от температуры для алюминиевых электролитических конденсаторов на рабочее напряжение 450 в.

1 — сухой электролитический конденсатор с вязким электролитом; 2 — морозостойкий электролитический конденсатор

электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

При повышении напряжения ток утечки электролитических кон-

денсаторов возрастает, причем наиболее резкое увеличение тока утечки наблюдается при напряжениях, превосходящих номинальное рабочее напряжение и приближающихся к напряжению формовки анодов.

Характерная зависимость тока утечки от напряжения для алюминиевых электролитических конденсаторов приведена на рис. 15-2. Степень возрастания тока утечки с повышением напряжения для танталового оксидно-полупроводникового конденсатора характеризуется кривой рис. 15-3.

Зависимость тока утечки от температуры для алюминиевых электролитических конденсаторов иллюстрируется рис. 15-4. Из рисунка видно, что у морозостойких конденсаторов, в которых применяются рабочие электролиты с меньшей

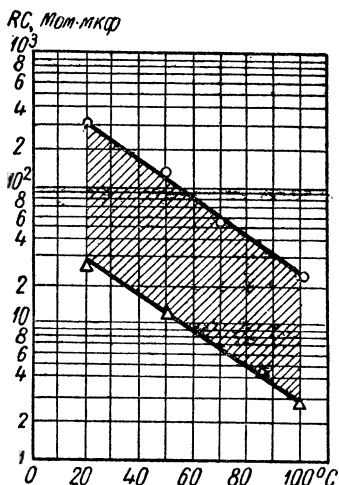


Рис. 15-5. Зависимость постоянной времени от температуры для сухих танталовых электролитических конденсаторов

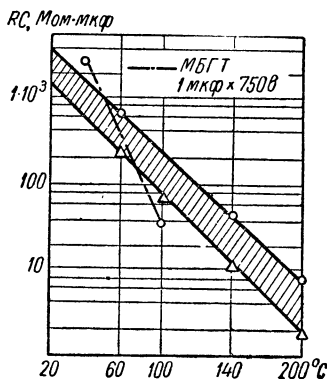


Рис. 15-6. Зависимость постоянной времени от температуры для жидкостных танталовых электролитических конденсаторов с объемно-пористым анодом

температурной зависимостью удельного сопротивления, наблюдается и менее резко выраженная зависимость тока утечки от температуры.

Для танталовых электролитических конденсаторов изменения тока утечки с температурой удобно характеризовать зависимостью постоянной времени от температуры.

На рис. 15-5, 15-6 и 15-7 приведены такие зависимости для сухих танталовых электролитических конденсаторов, для жидкостных танталовых конденсаторов с объемно-пористыми анодами и для танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов. На всех трех рисунках заштрихована область разброса значений постоянной времени. На рис. 15-6 для сравнения пунктиром показана зависимость постоянной времени металлбумажного конденсатора от температуры. Как видно из этого рисунка, при температурах выше 60—70° С сопротив-

ление изоляции танталовых электролитических конденсаторов больше сопротивления изоляции металлобумажных конденсаторов.

Наблюдаемые зависимости достаточно хорошо укладываются в рамки закономерностей, установленных в первой части книги.

$RC, \text{Мом} \cdot \text{мкф}$

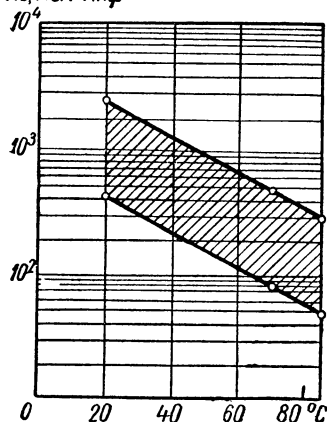


Рис. 15-7. Зависимость постоянной времени от температуры для оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Быстрое возрастание токов утечки с повышением напряжения связано с тем, что при значениях напряженности электрического поля, которые имеют место в оксидном слое, его электропроводность сильно возрастает с увеличением напряженности поля. Когда напряжение на конденсаторе приближается к напряжению формовки, ионная составляющая тока в диэлектрике резко возрастает и начинается формовка оксидного слоя.

Температурная зависимость тока утечки в электролитических конденсаторах может быть объяснена возрастанием электронной и ионной составляющей тока в оксидном слое, а также уменьшением удельного сопротивления рабочих электролитов в сквозных порах при повышении температуры.

§ 15-2. Емкость, полное сопротивление и тангенс угла потерь электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Как было показано во второй части книги, емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов сильно зависят от температуры и частоты пульсирующего напряжения. Эта зависимость в значительной степени определяется величиной последовательного сопротивления, которое образуется рабочим электролитом, прокладкой, пропитанной рабочим электролитом, или слоем двуокиси марганца в оксидно-полупроводниковых конденсаторах.

Характер зависимости емкости и тангенса угла потерь от температуры и частоты и влияние на эти зависимости травления анодов, величины рабочего напряжения, коэффициента проницаемости прокладки и удельного сопротивления электролита для сухих алюминиевых электролитических конденсаторов были рассмотрены в главе пятой.

Типичные зависимости емкости и тангенса угла потерь от температуры и частоты приведены на рис. 5-8, 5-11, 5-12 и 5-13.

Характерные зависимости емкости от температуры для алюминиевых электролитических конденсаторов с гладкими и травленными анодами при повышенных температурах приведены на рис. 15-8.

На рис. 15-9 представлена зависимость тангенса угла потерь при частоте 50 гц от температуры для алюминиевых электролитических конденсаторов на рабочее напряжение 450 в.

Температурная и частотная зависимость емкости сухих танталовых электролитических конденсаторов вследствие того, что в них применяются рабочие электролиты со значительно более высокой электропроводностью, заметно лучше, чем у алюминиевых конденсаторов.

На рис. 15-10 и 15-11 приведены типичные зависимости емкости и тангенса угла потерь при частоте 50 гц от температуры для сухих танталовых конденсаторов. Частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь для сухих танталовых электролитических конденсаторов на рабочее напряжение 150 в была приведена на рис. 5-14.

Типичные температурные и частотные зависимости емкости и тангенса угла потерь жидко-

стных танталовых электролитических конденсаторов с объемно-пористыми анодами представлены на рис. 15-12 и 15-13.

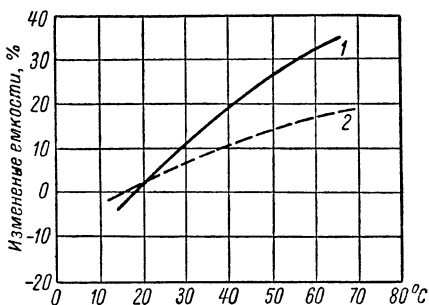


Рис. 15-8. Зависимость емкости при частоте 50 гц от температуры для алюминиевых конденсаторов с травленными (1) и гладкими (2) анодами

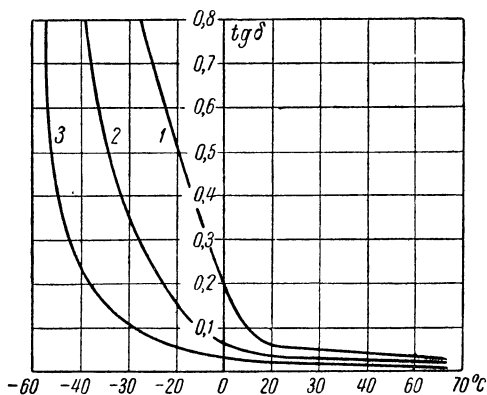


Рис. 15-9. Зависимость тангенса угла потерь при частоте 50 гц от температуры для алюминиевых конденсаторов на рабочее напряжение 450 в различных типов

1 — сухой электролитический конденсатор с вязким электролитом; 2 — сухой морозостойкий конденсатор с травленным анодом; 3 — сухой морозостойкий конденсатор с гладким анодом

лучшими температурными и частотными зависимостями емкости и тангенса угла потерь, чем у электролитических конденсаторов.

На рис. 15-14 приведена зависимость емкости и тангенса угла потерь при частоте 50 гц для оксидно-полупроводниковых конденсато-

Для конденсаторов с объемно-пористыми анодами температурная и частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь может быть существенно улучшена при увеличении размеров зерен, из которых изготавливается анод, что, однако, влечет за собой соответствующее увеличение габаритов. Влияние размеров зерна на частотную зависимость этих величин было показано на рис. 12-2.

Замена электролита твердым электронным полупроводником, проводимостью которого мало изменяется с температурой, позволяет получить конденсаторы со значительно

ров от температуры. Для сравнения пунктиром показаны эти же зависимости для танталовых конденсаторов с объемно-пористыми анодами. Из рисунка видно, что вплоть до температуры — 80° С емкость оксидно-полупроводниковых конденсаторов очень мало убывает с температурой, а тангенс угла потерь практически не изменяется.

Наименьшее изменение емкости с температурой наблюдается у конденсаторов с проволочными анодами. По стабильности характеристик они близки бумажным конденсаторам.

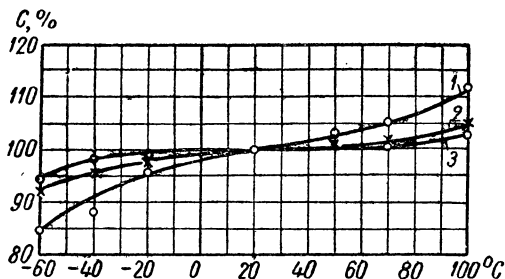


Рис. 15-10. Зависимость емкости при частоте 50 гц сухих танталовых электролитических конденсаторов от температуры

1 — рабочее напряжение 15 в; 2 — рабочее напряжение 60 в; 3 — рабочее напряжение 150 в

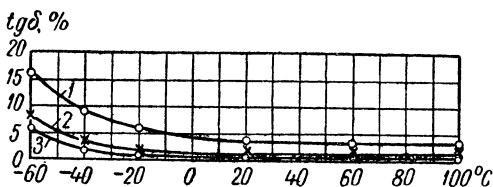


Рис. 15-11. Зависимость тангенса угла потерь при 50 гц сухих танталовых электролитических конденсаторов от температуры

1 — рабочее напряжение 15 в; 2 — рабочее напряжение 60 в; 3 — рабочее напряжение 150 в

Частотная зависимость емкости и тангенса угла потерь для оксидно-полупроводниковых конденсаторов с проволочными анодами приведена на рис. 15-15 и для конденсаторов с объемно-пористыми анодами — на рис. 15-16.

Из этих рисунков видно, что и по частотным зависимостям характеристик оксидно - полупроводниковые конденсаторы выгодно отличаются от электролитических.

При частотах выше 20—30 кГц полное сопротивление Z электролитических конденсаторов определяется в значительной степени их собственной индуктивностью.

Общий характер зависимости полного сопротивления электролитических конденсаторов от частоты

при комнатной температуре представлен на рис. 15-17. Начальное убывание Z с частотой определяется емкостью конденсатора, возрастающая ветвь при более высоких частотах — собственной индуктивностью конденсатора. Положение минимума, соответствующее резонансной частоте, величина Z при резонансной частоте и собственная индуктивность зависят от конструкции конденсатора, его емкости, рабочего напряжения и величины последовательного сопротивления.

В табл. 15-2 приведены некоторые данные о характеристиках сухих алюминиевых электролитических конденсаторов при высоких частотах, полученные И. И. Морозовым [Л. 55].

Из данных таблицы видно, что собственная индуктивность сухих алюминиевых электролитических конденсаторов зависит главным образом от расстояния между выводами анода и катода.

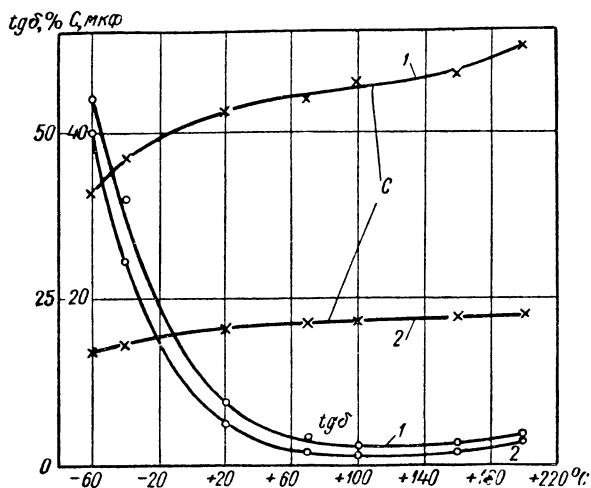


Рис. 15-12. Зависимость емкости и тангенса угла потерь при частоте 50 гц для танталовых объемно-пористых конденсаторов с жидким электролитом от температуры

1 — рабочее напряжение 25 в; 2 — рабочее напряжение 70 в

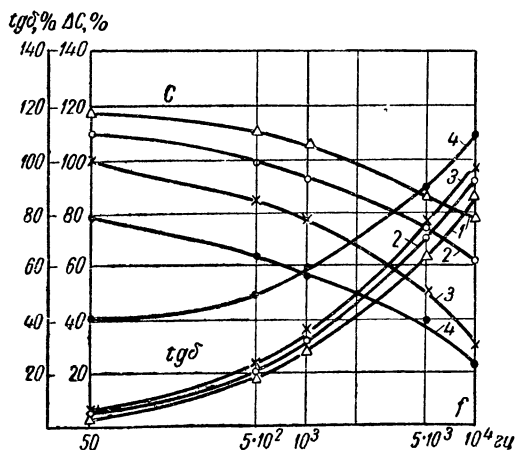


Рис. 15-13. Зависимость емкости и тангенса угла потерь танталовых объемно-пористых конденсаторов с жидким электролитом от частоты при разных температурах

1 — + 200° C; 2 — + 100° C; 3 — + 20° C; 4 — минус 60° C

Если размещать выводы от анода и катода на расстоянии 0,5—1 см друг от друга, то можно получить очень малую собственную индук-

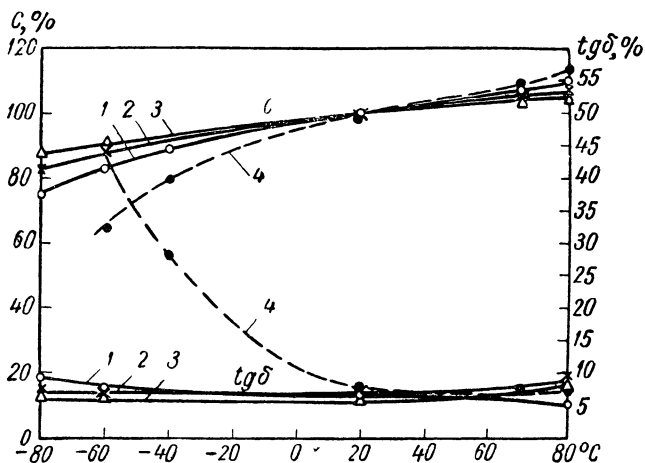


Рис. 15-14. Зависимость емкости и тангенса угла потерь при частоте 50 гц для окисдно-полупроводниковых конденсаторов от температуры

1 — 6 в; 100 мкф; 2 — 20 в, 6,8 мкф; 3 — 20 в, 0,22 мкф; 4 — для сравнения — объемно-пористый электролитический конденсатор с жидким электролитом 30 в, 25 мкф

тивность (0,03—0,06 мкгн) и сместить резонанс в сторону высоких частот. В этом случае для конденсаторов емкостью до 100 мкф частота резонанса лежит выше 200 кгц.

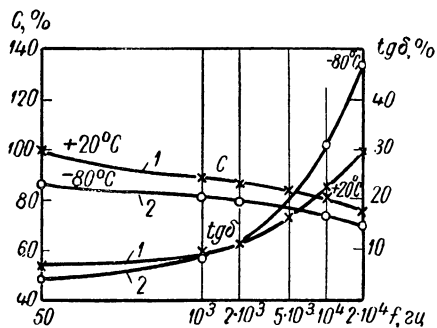


Рис. 15-15. Зависимость емкости и тангенса угла потерь окисдно-полупроводниковых конденсаторов с проволочным анодом от частоты

1 — + 20° С; 2 — минус 80° С

Величина Z при частоте резонанса растет с увеличением толщины прокладки, удельного сопротивления электролита и степени травления анода.

С понижением температуры, наряду с резким снижением емкости, значительно увеличивается сопротивление прокладки, пропитанной электролитом, в результате чего Z при частоте резонанса сильно возрастает и эффективность электролитических конденсаторов при низких температурах резко падает.

При использовании сухих электролитических конденсаторов в высокочастотных помехозащитных фильтрах следует отдавать предпочтение конденсаторам: а) с гладкой анодной фольгой; б) с ми-

нимальной для каждого рабочего напряжения толщиной прокладки; в) с возможно более проводящим рабочим электролитом и г) с минимальным разномом выводов от анода и катода.

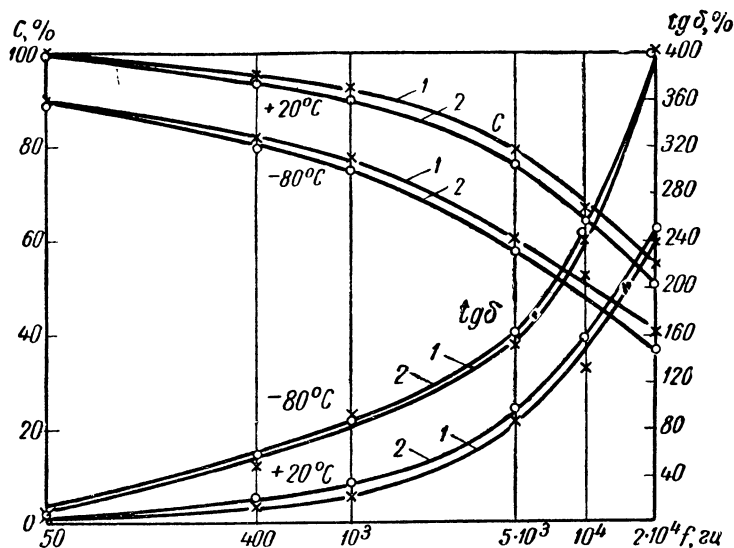


Рис. 15-16. Зависимость емкости и тангенса угла потерь оксидно-полупроводниковых конденсаторов с объемно-пористыми анодами от частоты

1 — 20 в, 6,8 мкф; 2 — 6 в, 100 мкф

Сухие танталовые электролитические конденсаторы по характеру зависимости Z от частоты и по влиянию на эту зависимость разнота выводов анода и катода, травления анода, толщины прокладки

Таблица 15-2

Частотные характеристики алюминиевых электролитических конденсаторов при $+20^{\circ}\text{C}$

Рабочее напряжение, в	Емкость, мкф	Поверхность анода	Толщина прокладки, мм	Разнос выводов, см	Частота резонанса, кГц	Индуктивность, мкГн	Z при частоте резонанса, Ом
300	15	Травленная	0,16	72	120	0,44	1,7
150	30	»	0,06	1,8	300	0,061	0,6
6	900	»	0,06	1,7	40	0,050	0,4
450	5,5	Гладкая	0,20	95	120	0,76	0,8
500	5	»	0,20	3,4	1000	0,064	0,9
60	135	»	0,10	1,5	100	0,053	0,12
63	25	»	0,06	2,0	250	0,064	0,30
30	160	»	0,06	1,7	120	0,045	0,10
8	600	»	0,05	2,1	20	0,15	0,09
8	70	»	0,05	2,8	300	0,035	0,20

и сопротивления рабочего электролита весьма сходны с сухими алюминиевыми электролитическими конденсаторами. Существенным отличием танталовых конденсаторов, связанным с более высокой электропроводностью рабочих электролитов, является более низкое значение Z во всем диапазоне температур, в том числе и при низких температурах.

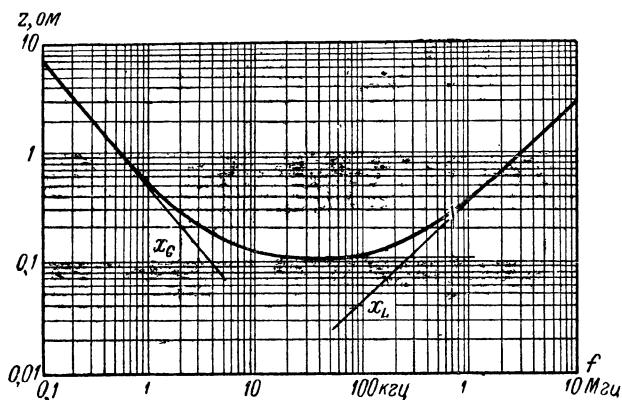


Рис. 15-17. Общий характер зависимости Z от частоты для электролитических конденсаторов

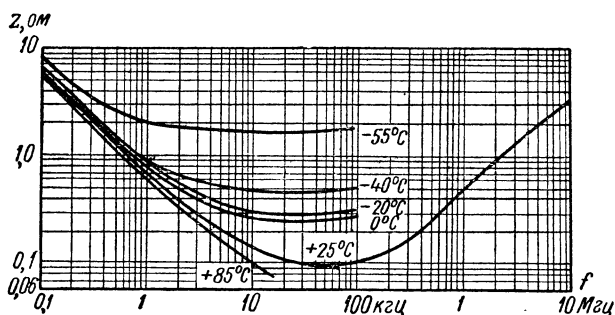


Рис. 15-18. Зависимость Z от частоты для сухого танталового электролитического конденсатора емкостью 200 мкф на рабочее напряжение 6 в с гладким анодом при разных температурах

На рис. 15-18 приведены типичные зависимости Z от частоты для сухого танталового конденсатора емкостью 200 мкф на рабочее напряжение 6 в с гладким анодом и на рис. 15-19 те же зависимости для конденсаторов емкостью 36 мкф на рабочее напряжение 100 в с травленным анодом (по американским данным [Л. 91]).

У жидкостных электролитических конденсаторов частотная зависимость Z еще лучше, чем у сухих конденсаторов. Вследствие ма-

лой индуктивности резонансная частота у этих конденсаторов также значительно выше, чем у сухих. Высокая электропроводность рабочего электролита определяет низкие значения Z при резонансе.

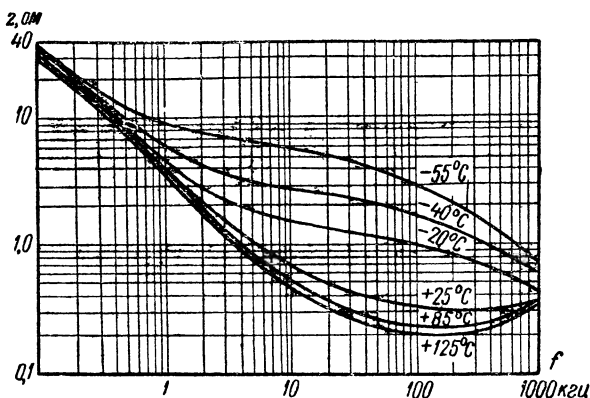


Рис. 15-19. Зависимость Z от частоты для сухого танталового электролитического конденсатора емкостью 36 мкф на рабочее напряжение 100 в с травленным анодом при разных температурах

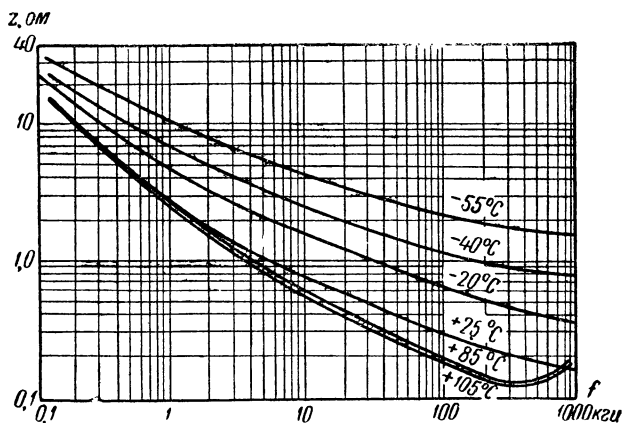


Рис. 15-20. Зависимость Z от частоты для жидкостного танталового электролитического конденсатора емкостью 68 мкф на рабочее напряжение 60 в при разных температурах

Типичная кривая частотной зависимости Z при разных температурах [Л. 91] для жидкостных танталовых конденсаторов емкостью 68 мкф на рабочее напряжение 60 в приведена на рис. 15-20.

Наилучшая зависимость Z от частоты во всем интервале рабочих температур наблюдается у оксидно-полупроводниковых конденсато-

ров. В этих конденсаторах выгодно сочетается малая собственная индуктивность с малой температурной зависимостью последовательного сопротивления.

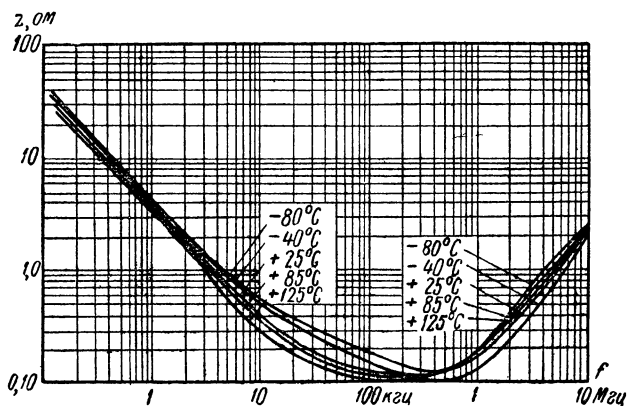


Рис. 15-21. Зависимость Z от частоты для оксидно-полупроводникового конденсатора емкостью 47 мкф на рабочем напряжении 35 в при разных температурах

Типичные кривые зависимости Z от частоты при разных температурах для оксидно-полупроводниковых конденсаторов [Л. 91] приведены на рис. 15-21.

§ 15-3. Изменения характеристик электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов при длительной эксплуатации

Скорость изменения основных характеристик конденсаторов в условиях эксплуатации представляет существенный интерес, так как определяет срок службы конденсаторов в аппаратуре.

Для электролитических конденсаторов ход изменения основных характеристик — тока утечки, емкости и тангенса угла потерь, при одинаковом качестве материалов, в значительной степени зависит от условий эксплуатации.

Существенное значение имеет также конструкция корпуса конденсатора и характер уплотнения, определяющие взаимодействие секции и рабочего электролита с внешней средой.

Основными причинами, вызывающими изменение характеристик электролитических конденсаторов при эксплуатации, являются:

- 1) продолжающаяся медленная формовка оксидного слоя на аноде, приводящая к увеличению его толщины и соответственному уменьшению емкости конденсатора;
- 2) формовка оксидного слоя на катоде под действием составляющей напряжения переменного тока, приводящая к уменьшению емкости и увеличению тангенса угла потерь конденсатора;

3) изменения состава рабочего электролита, связанные в одних случаях с потерей воды или летучих фракций, что приводит к уменьшению емкости, увеличению тангенса угла потерь и ухудшению их температурной и частотной зависимости и, наоборот, в других случаях — с поглощением воды из окружающей среды, что приводит к увеличению тока утечки и понижению напряжения искрения.

В сухих алюминиевых и танталовых электролитических конденсаторах изменение характеристик с течением времени эксплуатации вызывается всеми тремя упомянутыми факторами.

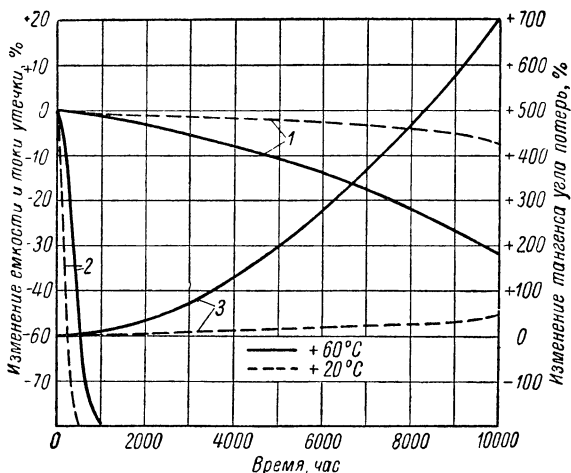


Рис. 15-22. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+20^{\circ}\text{C}$ и $+60^{\circ}\text{C}$ для сухого алюминиевого электролитического конденсатора в корпусе с плохим уплотнением

1 — емкость; 2 — ток утечки; 3 — тангенс угла потерь

Для ослабления или устранения влияния формовки оксидного слоя на катоде в алюминиевых конденсаторах иногда применяют травленные катоды или катоды из свинцово-оловянной фольги, на которых не образуется диэлектрического оксидного слоя. В танталовых конденсаторах с этой целью катодную фольгу из тантала или ниобия формуют при напряжении 3—5 в.

Наиболее существенным фактором, определяющим старение сухих электролитических конденсаторов, является изменение состава рабочего электролита при длительной эксплуатации.

Характер изменения тока утечки, емкости и тангенса угла потерь с течением времени эксплуатации при нагрузке полным номинальным рабочим напряжением постоянного и переменного тока при температурах 20 и 60°C для сухих алюминиевых электролитических конденсаторов, предназначенных для работы в ограниченном интервале температур, представлен на рис. 15-22.

Кривые на этом рисунке относятся к конденсаторам со стандартным уплотнением, которое не может считаться достаточно надежным.

Как видно из этого рисунка, повышение температуры приводит к резкому ускорению процесса изменения емкости и тангенса угла потерь. Такие значительные изменения характеристик с течением времени при повышенных температурах объясняются испарением воды и летучих фракций из рабочего электролита, что приводит к увеличению его удельного сопротивления.

Аналогичный характер имеет изменение емкости и тангенса угла потерь морозостойких алюминиевых электролитических конденсаторов при длительной эксплуатации.

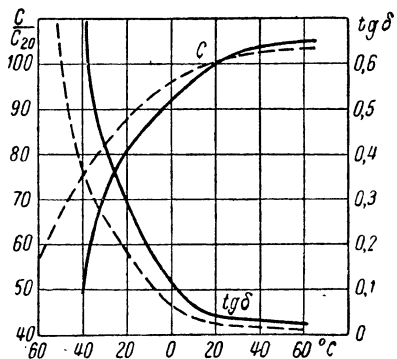


Рис. 15-23. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от температуры для сухого алюминиевого электролитического конденсатора с плохим уплотнением

Прерывистые кривые — сразу после изготовления; сплошные — после 200 ч эксплуатации при $+60^\circ\text{C}$

характеристики конденсаторов при низких температурах после непродолжительной эксплуатации.

Другим проявлением испарения летучих фракций из рабочего электролита является ухудшение частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь после некоторого времени эксплуатации.

В табл. 15-3 приведен ход изменения зависимости емкости и тангенса угла потерь от частоты для конденсаторов емкостью 10 мкФ на рабочее напряжение 50 в в корпусах с плохим уплотнением после испытания их номинальным рабочим напряжением при $+60^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени (по данным И. И. Морозова).

При эксплуатации конденсаторов в корпусах с плохим уплотнением в среде с повышенной влажностью, вместо испарения воды из рабочего электролита, может происходить поглощение им воды из окружающей среды. В этом случае обычно наблюдается некоторое возрастание емкости и тока утечки и убывание тангенса угла потерь с течением времени, что связано с уменьшением удельного сопротивления рабочего электролита при поглощении воды.

Зависимость емкости и тангенса угла потерь от частоты после испытания под номинальным напряжением при $+60^{\circ}\text{C}$ для конденсаторов с плохим уплотнением

Частота, гц	До испытания		Через 28 ч		Через 64 ч		Через 112 ч		Через 180 ч	
	емкость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ	ем- кость, мкф	tg δ
50	12,7	0,09	12,6	0,19	10,7	0,26	8,9	0,35	5,4	0,38
100	12,3	0,11	12,5	0,23	10,2	0,32	7,9	0,47	5,2	0,56
500	11,4	0,20	10,1	0,35	9,1	0,52	6,0	1,10	4,2	1,60
1000	10,8	0,25	9,6	0,38	8,4	0,76	5,5	1,90	3,4	2,80
4000	9,7	0,49	8,7	0,75	7,6	1,50	3,9	4,10	2,2	7,00
8000	9,2	0,74	8,4	1,40	7,4	2,60	3,5	7,50	2,0	10,30
12000	8,7	0,99	8,0	2,00	6,5	3,40	3,0	9,60	1,7	14,40
16000	8,1	1,30	7,5	2,30	6,0	3,80	2,5	11,30	1,4	15,90
20000	7,5	1,60	6,8	2,60	5,6	4,20	2,2	12,40	1,1	17,00

Наиболее опасным с эксплуатационной точки зрения результатом поглощения воды рабочим электролитом является возрастание тока утечки, которое в конденсаторах на высокие рабочие напряжения может привести к появлению искрения, нарушению теплового равновесия и коррозионному разрушению анодов.

Определяющее влияние надежности уплотнения корпусов электролитических конденсаторов на скорость изменения характеристик при эксплуатации привело к значительным усовершенствованиям конструкции уплотняющего узла и материалов, применяемых для уплотнения.

Наиболее радикальным решением проблемы уплотнения явилось бы применение вакуумплотно герметизированных металлических корпусов со стеклянными или керамическими изоляторами, подобными тем, которые применяются в производстве бумажных конденсаторов.

Такие конструкции корпусов были применены для сухих алюминиевых электролитических конденсаторов в отечественном производстве и за рубежом.

Однако при использовании герметизированных корпусов приходится считать с тем, что вследствие выделения газов при прохождении тока в электролитическом конденсаторе, давление внутри корпуса повышается и через более или менее длительный промежуток времени герметичность корпуса нарушается. После нарушения герметичности характеристики конденсатора быстро ухудшаются. Вследствие этого срок службы конденсатора следует оценивать временем, в течение которого в эксплуатационных условиях корпус конденсатора остается герметичным.

Испытания показывают, что нарушения герметичности начинаются через 3000—4000 ч эксплуатации при максимальной рабочей температуре под полным рабочим напряжением постоянного и переменного токов. В течение этого времени стабильность характеристик конденсаторов в герметизированных корпусах весьма высока.

Однако такой срок службы нельзя считать достаточным, и поэтому герметизированные корпуса не получили универсального применения в производстве электролитических конденсаторов. Их использование рационально в конденсаторах, предназначенных для относительно непродолжительного суммарного времени эксплуатации, распределенного в течение длительного времени хранения.

Учитывая газовыделение, имеющее место в электролитических конденсаторах при эксплуатации, следует признать более эффективной такую систему уплотнения, которая надежно защищала бы секцию и предупреждала испарение летучих фракций электролита, но

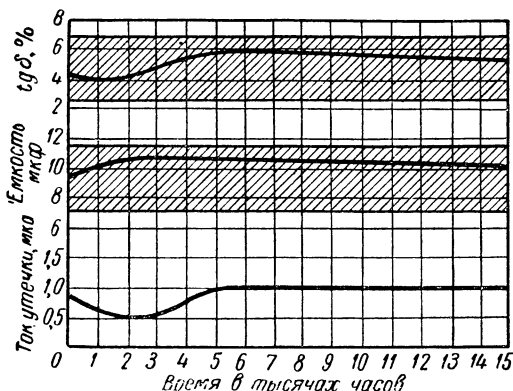


Рис. 15-24. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+85^\circ\text{C}$ для сухого неполярного танталового электролитического конденсатора емкостью 10 $\mu\text{кф}$ на рабочее напряжение 50 в

вместе с тем оставляла бы возможность выравнивания избыточного давления, возникающего в корпусе из-за газовыделения.

Конструкции уплотняющих узлов; в большей или меньшей степени удовлетворяющие этим требованиям, разработаны на базе применения морозостойких и теплостойких нестареющих резин и синтетических эластомеров на основе кремний- и фторорганических соединений.

Сухие алюминиевые электролитические конденсаторы с такими уплотнениями, изготовленные из

современных чистых материалов и реактивов, имеют значительно более высокую стабильность параметров.

Сохраняя общий характер изменения емкости и тангенса угла потерь со временем, показанный на рис. 15-22, они имеют срок службы, достигающий 20—30 тысяч часов; при этом емкость к концу срока службы изменяется не более, чем на 20—30%, а тангенс угла потерь возрастает в 2—3 раза.

Для сухих танталовых конденсаторов, работающих при более высоких температурах окружающей среды, чем алюминиевые конденсаторы, надежность уплотнения корпусов является еще более важным фактором, определяющим срок службы и стабильность параметров при эксплуатации.

Характерные зависимости тока утечки, емкости и тангенса угла потерь от времени испытания при $+85^\circ\text{C}$ для неполярных конденсаторов с современным уплотнением представлены на рис. 15-24. Такие же зависимости для полярных конденсаторов, испытанных при $+125^\circ\text{C}$, приведены на рис. 15-25 [Л. 91]. На этих рисунках заштри-

хована область разброса значений измерявшихся параметров, а сплошные кривые представляют их средние значения.

Из рисунков видно, что на протяжении 10—15 тысяч часов испытаний ток утечки сохранял очень малые значения, емкость уменьшилась не более, чем на 20%, а тангенс угла потерь возрос не более, чем в 2,5 раза.

Жидкостные танталовые электролитические конденсаторы с объемно-пористыми анодами также имеют высокую стабильность характеристик при эксплуатации.

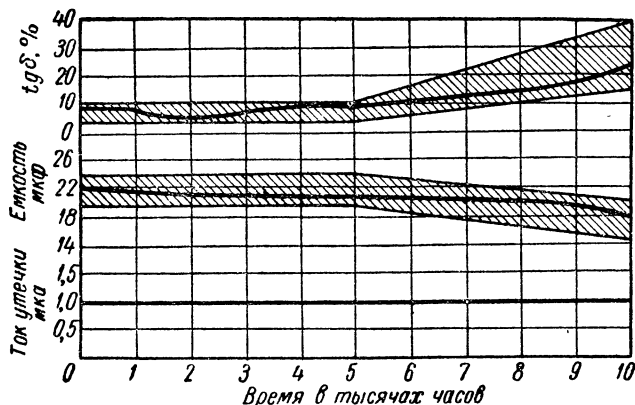


Рис. 15-25. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+125^\circ\text{C}$ для сухого полярного танталового электролитического конденсатора емкостью 18 $\mu\text{кф}$ на рабочее напряжение 30 в

В табл. 15-4 приведен ход изменения характеристик конденсаторов нескольких типов при испытании их под номинальным напряжением при $+85^\circ\text{C}$ в течение 5000 ч [Л. 91].

Данные этой таблицы показывают высокую стабильность параметров при эксплуатации. Некоторое проявление старения может быть отмечено в небольшом возрастании тангенса угла потерь.

На рис. 15-26 приведена зависимость тех же параметров от времени испытания жидкостных конденсаторов емкостью 10 $\mu\text{кф}$ на рабочее напряжение 90 в при температуре $+100^\circ\text{C}$. Испытания проводились при напряжении постоянного тока 70 в.

Из рисунка видно, что на протяжении 7000 ч емкость остается практически неизменной, а ток утечки падает. Как и в предыдущем случае, старение проявляется в возрастании тангенса угла потерь со временем, однако при $+100^\circ\text{C}$ оно выражено больше, чем при $+85^\circ\text{C}$.

При еще более высоких температурах ($+150^\circ$ и $+200^\circ\text{C}$) процессы старения ускоряются и, хотя емкость остается достаточно стабильной, тангенс угла потерь через несколько сотен часов сильно возрастает.

Изменения электрических характеристик объемно-пористых электролитических конденсаторов при длительной эксплуатации вызывается как потерями электролита из-за испарения и поглощения уплотняющими прокладками, так и образованием на серебряном катоде полупроводящих слоев, увеличивающих последовательное сопротивление конденсаторов.

Правильный выбор материала уплотняющих прокладок и специальная обработка внутренней поверхности серебряного корпуса повышают стабильность конденсаторов при длительной эксплуатации.

В оксидно-полупроводниковых конденсаторах отсутствует электролит; через эти конденсаторы при эксплуатации проходят только электронные токи и в них не имеет места газовыделение. Вследствие этого оксидно-полупровод-

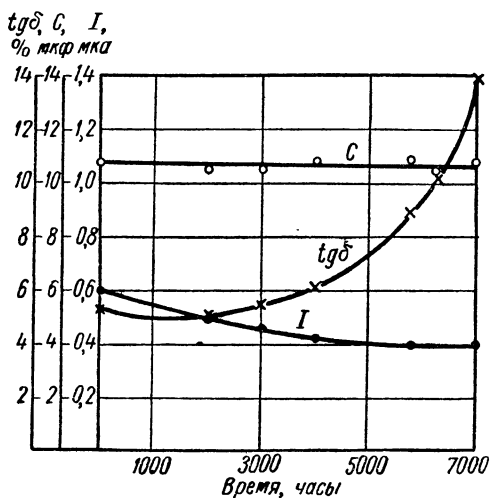


Рис. 15-26. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+100^{\circ}\text{C}$ для жидкостных танталовых электролитических конденсаторов емкостью 10 мкф на рабочее напряжение 90 в, испытанных при напряжении 70 в

Таблица 15-4

Изменение характеристик жидкостных танталовых электролитических конденсаторов с объемно-пористыми анодами за время испытаний на срок службы при температуре $+85^{\circ}\text{C}$

Номинальные значения		Измеряемые характеристики	Продолжительность испытания, ч			
емкость, мкф	рабочее напряжение, в		0	1000	2000	5000
22	100	Емкость, мкф	19,7	19,3	19,4	19,0
		tg δ, %	2,23	2,50	3,06	3,25
20	60	Ток утечки, мка	0,29	0,21	0,10	0,27
		Емкость, мкф	19,2	19,1	19,2	19,1
68	60	tg δ, %	2,8	2,6	2,7	3,02
		Ток утечки, мка	0,04	0,05	0,05	0,04
50	60	Емкость, мкф	71,6	69,9	—	73,2
		tg δ, %	8,2	9,0	—	8,7
50	60	Ток утечки, мка	0,23	0,10	—	0,10
		Емкость, мкф	44,33	47,98	48,88	46,94
50	60	tg δ, %	6,1	6,5	7,6	7,9
		Ток утечки, мка	0,35	0,17	0,15	0,02

никовые конденсаторы обычно изготавливаются в вакуумплотно герметизированных металлических корпусах с впаянными стеклянными изоляторами.

Вакуумплотная герметизация и отсутствие жидкого или полужидкого электролита исключают действие всех трех механизмов, характерных для старения электролитических конденсаторов.

В связи с этим следует ожидать для этих конденсаторов гораздо более высокой стабильности параметров при длительной эксплуатации, чем у электролитических конденсаторов.

Опыт подтверждает это предположение. На рис. 15-27 и 15-28 [Л. 91] приведены зависимости тока утечки, емкости и тангенса угла потерь от времени при испытании двух типов оксидно-полупроводниковых конденсаторов под номинальной нагрузкой при $+85^{\circ}\text{C}$ в течение 10 и 15 тысяч часов. На этих рисунках заштрихованные области показывают разброс значений

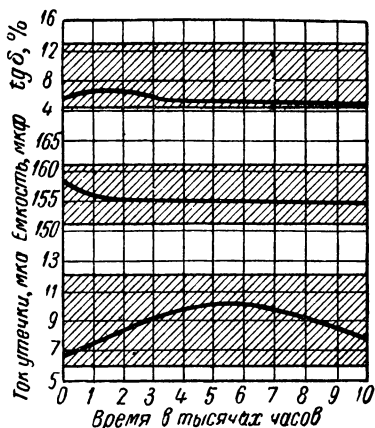


Рис. 15-27. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+85^{\circ}\text{C}$ для оксидно-полупроводниковых конденсаторов емкостью 150 мкф на рабочее напряжение 6 в

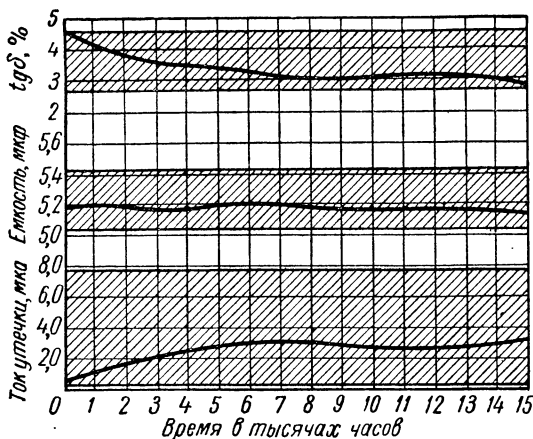


Рис. 15-28. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и тока утечки от времени эксплуатации при $+85^{\circ}\text{C}$ для оксидно-полупроводниковых конденсаторов емкостью 4,7 мкф на рабочее напряжение 35 в

измерявшихся параметров у индивидуальных конденсаторов, а сплошные линии — средние значения параметров.

Как видно из рисунков, емкость практически не меняется в течение всего времени испытания, тангенс угла потерь несколько убывает, а ток утечки незначительно возрастает.

§ 15-4. Изменение характеристик электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов при длительном хранении

При длительном хранении электролитических конденсаторов без включения под напряжение могут иметь место такие же процессы изменения в составе рабочего электролита, связанные с испарением

летучих фракций или поглощением воды, как и при длительной эксплуатации.

Вызванные этими процессами изменения температурной и частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов аналогичны тем изменениям, которые происходят при длительной эксплуатации.

Поскольку хранение конденсаторов осуществляется обычно при невысоких температурах, эти процессы при современных методах уплотнения не играют существенной роли.

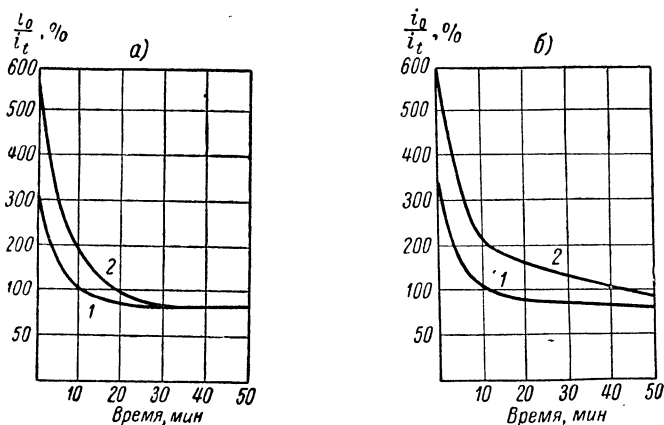


Рис. 15-29. Зависимость тока утечки от времени сразу после изготовления (1) и после длительного бездействия (2) для алюминиевых электролитических конденсаторов: а — с вязким рабочим электролитом; б — морозостойких

Основным характерным изменением, наблюдаемым при длительном хранении электролитических конденсаторов без включения под напряжение, является возрастание тока утечки.

Возрастание тока утечки при длительном бездействии электролитических конденсаторов вызывается тем, что рабочие электролиты в зависимости от их состава и консистенции в большей или меньшей мере взаимодействуют с оксидным слоем, частично разрушая его и заполняя имеющиеся и возникающие в нем поры.

Процессы ослабления оксидного слоя на аноде, вызывающие увеличение тока утечки после длительного хранения, принято называть «расформовкой». В связи с электрохимическим характером процесса «расформовки», повышение температуры при хранении резко ускоряет этот процесс. В алюминиевых электролитических конденсаторах, вследствие высокой химической активности алюминия, процессы расформовки выражены гораздо сильнее, чем у танталовых электролитических конденсаторов.

На рис. 15-29 приведен характер зависимости тока утечки от времени для алюминиевых электролитических конденсаторов с вязким

рабочим электролитом (а) и морозостойких — с мало вязким рабочим электролитом (б) сразу после их изготовления и после продолжительного хранения без включения под напряжение.

На этом рисунке по оси ординат отложено изменение тока утечки в процентах по отношению к его значению, устанавливавшемуся через 10 мин после включения свежизготовленных конденсаторов под номинальное напряжение постоянного тока, а по оси абсцисс время, протекшее после включения под напряжение.

Из рисунка видно, что ток утечки при длительном бездействии возрастает больше и восстанавливается медленнее у морозостойких алюминиевых конденсаторов с маловязким рабочим электролитом.

Следует указать, что присутствие загрязнений в анодном алюминии, прокладках или рабочем электролите, а также повышенная кислотность или щелочность рабочих электролитов резко ускоряют процессы расформовки и могут привести к тому, что при включении электролитического конденсатора под напряжение после длительного бездействия ток утечки будет иметь настолько большие значения, что конденсатор выйдет из строя из-за нарушения теплового равновесия.

Как показали исследования И. И. Морозова, на скорость «расформовки» оказывает резкое влияние и проникновение воды в секцию сухого алюминиевого электролитического конденсатора.

В связи с этим на изменение характеристик электролитических конденсаторов при длительном хранении оказывает значительное влияние надежность уплотнения.

Характерное для электролитических конденсаторов возрастание тока утечки при длительном бездействии приводит к тому, что хранение является для них более тяжелым режимом, чем эксплуатация.

Современные сухие алюминиевые электролитические конденсаторы в хорошо уплотненных или герметизированных корпусах, при условии их хранения при температуре, не превышающей 20—25° С, сохраняют работоспособность и достаточно хорошие характеристики после нескольких лет бездействия.

Танталовые электролитические конденсаторы значительно лучше выдерживают длительное бездействие, чем алюминиевые.

Высокая химическая стойкость тантала и окиси тантала делает возможным продолжительное хранение электролитических конденсаторов с танталовыми анодами даже при повышенных температурах.

По американским данным [Л. 91], после испытания на хранение сухих танталовых электролитических конденсаторов в течение 8000 ч и жидкостных с объемно-пористыми анодами в течение 2000 ч при + 85° С емкость и тангенс угла потерь изменились незначительно. Ток утечки в результате таких испытаний, как правило, возрастал, но сохранял значения, вполне приемлемые для многих случаев применения.

Данные об изменениях характеристик танталовых электролитических конденсаторов при таких испытаниях приведены в табл. 15-5 и 15-6.

Результаты этих испытаний показывают, что танталовые электролитические конденсаторы при достаточно чистых исходных материалах

**Изменение характеристик сухих танталовых конденсаторов
при хранении в течение 8000 ч при +85° С**

Тип конденсаторов	Измеряемые характеристики	Время испытания, ч				
		0	2000	4000	6000	8000
2 мкф, 150 в, гладкая фольга	Емкость, мкф	1,95	2,02	1,91	1,97	1,88
	Тангенс угла потерь, %	1,1	1,2	1,4	1,2	1,3
	Ток утечки, мка	0,2	2,0	1,5	1,0	1,2
100 мкф, 75 в, травленная фольга	Емкость, мкф	124,6	120,6	139,0	129,8	121,0
	Тангенс угла потерь, %	3,4	3,2	4,7	3,9	3,2
	Ток утечки, мка	30,0	60,0	115,0	60,0	45,0
12 мкф, 25 в, гладкая фольга	Емкость, мкф	11,75	11,77	12,40	12,12	12,10
	Тангенс угла потерь, %	1,5	1,5	1,7	2,0	2,0
	Ток утечки, мка	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1

и надлежащей технологии обеспечивают высокую стабильность параметров при длительном хранении.

Однако и у этих конденсаторов наблюдается некоторая «расформовка», выражающаяся в возрастании тока утечки при длительном бездействии.

Для предупреждения «расформовки» при длительном складском хранении необходимо периодически (не реже 1 раза в 6 месяцев) включать электролитические конденсаторы под напряжение, постепенно поднимая его до значения номинального рабочего напряжения и выдерживая при этом напряжении от 1 до 4 ч.

Таблица 15-6

**Изменение характеристик жидкостных танталовых конденсаторов
при хранении в течение 2000 ч при +85° С**

Номинал конденсаторов	Номер образца	Начальные значения			Значения после 2000 ч испытания		
		емкость, мкф	tg δ, %	ток утечки, мка	емкость, мкф	tg δ, %	ток утечки, мка
68 мкф, 30 в	1	68,9	7,6	0,05	67,9	7,9	0,10
	2	68,7	9,0	0,10	67,8	8,7	0,15
	3	68,7	6,3	0,05	66,9	6,6	0,10
	4	73,9	8,1	0,05	74,2	8,2	0,10
	5	71,7	7,6	0,05	72,3	6,9	0,10
22 мкф, 100 в	1	23,1	2,6	0,20	23,1	2,9	1,8
	2	23,9	2,7	0,30	23,8	2,4	2,4
	3	22,0	7,1	0,50	22,4	7,5	1,6
	4	23,9	3,3	0,50	23,5	3,1	1,9
	5	23,3	3,6	0,70	23,0	3,5	2,3

Отсутствие в оксидно-полупроводниковых конденсаторах электролита и герметизированные корпуса делают эти конденсаторы гораздо

более стабильными и с точки зрения сохранности параметров при длительном бездействии.

Процессы «расформовки» и сопутствующее им возрастание тока утечки при длительном хранении, по-видимому, совершенно не имеют места в конденсаторах этого типа.

На рис. 15-30 приведены изменения постоянной времени, емкости и тангенса угла потерь конденсаторов с проволочными анодами за 18 месяцев хранения при комнатной температуре. Из рисунка видно, что емкость изменилась меньше, чем на 1%, тангенс угла потерь уменьшился, а постоянная времени не изменилась.

Имеются данные по испытанию оксидно-полупроводниковых конденсаторов при $+125^\circ\text{C}$, показывающие, что в течение многих тысяч часов не наблюдается сколько-нибудь существенных изменений характеристик.

§ 15-5. Надежность электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов

Надежностью элемента радиоаппаратуры называют его свойство выполнять все заданные функции в определенных условиях эксплуатации в течение определенного времени при сохранении значений основных параметров в заранее установленных пределах [Л. 92]. Количественно надежность элемента радиоаппаратуры может быть характеризуема вероятностью безотказной работы в течение определенного промежутка времени. При испытании очень большого числа однотипных элементов вероятность безотказной работы элемента в течение заданного промежутка времени может быть определена как отношение числа элементов, продолжающих исправно работать к концу рассматриваемого промежутка времени, к общему числу испытывавшихся элементов:

$$P = \frac{N - n}{N},$$

где

N — число испытывавшихся элементов и

n — число элементов, отказавших за время испытаний.

Проблема надежности радиоэлектронной аппаратуры стала в последние годы весьма злободневной в связи с чрезвычайным усложнением аппаратуры и увеличением числа элементов, из которых она изготавливается.

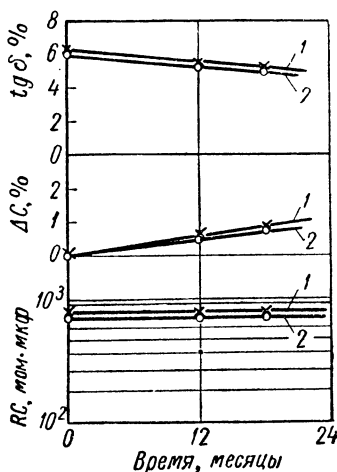


Рис. 15-30. Зависимость емкости, тангенса угла потерь и постоянной времени от времени хранения при комнатной температуре для оксидно-полупроводниковых конденсаторов
1 — 15 в, 0,47 мкф; 2 — 30 в, 0,15 мкф

Если система состоит из независимых элементов, соединенных таким образом (как это обычно бывает в радиоэлектронных приборах), что отказ одного элемента влечет за собой отказ всей системы, то вероятность безотказной работы системы равна произведению вероятностей безотказной работы всех k элементов:

$$P = P_1 P_2 \dots P_k.$$

Легко видеть, что, поскольку величины $P_1, P_2, \dots, P_k$ — правильные дроби, вероятность безотказной работы системы P быстро убывает с увеличением числа элементов k , входящих в систему.

Если учесть, что современные сложные радиоэлектронные системы содержат до нескольких сотен тысяч деталей, то станет понятным, какие высокие значения должна иметь надежность деталей, составляющих систему, чтобы надежность системы имела приемлемое значение.

Рис. 15-31. Зависимость интенсивности отказов от времени

Важную роль в количественной оценке надежности играет величина интенсивности отказов λ . Эта величина определяется как отношение количества элементов, отказавших в течение рассматриваемого промежутка времени испытания, к произведению количества элементов, работоспособных к началу этого промежутка времени, на его продолжительность [Л. 92]:

$$\lambda = \frac{n}{N_0 \Delta t}, \quad (15-1)$$

где

n — число отказов за промежуток времени Δt ,

N_0 — число деталей, работоспособных к началу промежутка времени Δt .

Величина интенсивности отказов λ определяется из опыта. Следует иметь в виду, что при малом значении λ , для достоверного ее определения, приходится производить испытания большого числа изделий в течение длительного времени.

Многочисленные опытные исследования радиодеталей показывают, что типичная зависимость интенсивности отказов от времени имеет вид, представленный на рис. 15-31.

Из рисунка видно, что вся кривая может быть разбита на 3 области. Область I характеризуется повышенным значением λ , спадающим со временем. В течение непродолжительного промежутка времени, соответствующего этой области, отказывают более слабые детали, имеющие «врожденные» дефекты. Область II характеризуется постоянным значением λ . В течение времени, соответствующего этой области, про-

исходят относительно редкие случайные отказы. Область *III* характеризуется возрастанием λ , связанным с износом радиодеталей.

Наиболее важное значение имеет область *II*, так как отказы, соответствующие области *I*, обнаруживаются во время приработки аппаратуры и отказавшие детали заменяются новыми; момент времени, когда начинается область *III*, соответствует концу гарантированного срока службы, и отработавшие до этого момента детали подлежат замене, вследствие чего значение λ в области *II* и определяет эксплуатационную надежность аппаратуры.

Теория надежности устанавливает между вероятностью безотказной работы P и интенсивностью отказов λ следующую связь [Л. 93]:

$$P = e^{-\int_0^t \lambda dt}.$$

В области *II*, где $\lambda = \text{const}$, это соотношение принимает вид

$$P = e^{-\lambda t}. \quad (15-2)$$

Соотношение (15-2) называют экспоненциальным законом надежности.

Приведенные соотношения определяют значение интенсивности отказов λ в расчетах надежности как радиодеталей, так и приборов, построенных из этих деталей.

Соответственно этому в последние годы были проведены весьма трудоемкие работы по определению численных значений интенсивности отказов λ и зависимости этой величины от условий эксплуатации для основных типов радиодеталей.

На основании этих работ могут быть приведены средние ориентировочные значения интенсивности отказов основных типов радиотехнических конденсаторов. В табл. 15-7 приведены такие значения по данным Вандер-Хамма (R. L. Vander-Hamm) [Л. 94].

Из этой таблицы видно, что алюминиевые электролитические конденсаторы уступают по надежности другим типам радиотехнических конденсаторов. Среднее значение интенсивности отказов для них в 2,5—3,5 раза выше, например, чем у бумажных конденсаторов.

Танталовые электролитические конденсаторы значительно надежнее, чем алюминиевые.

Испытания, проведенные Л. Н. Закгеймом и Г. Д. Николаевой на танталовых электролитических конденсаторах с объемно-пористыми

Таблица 15-7

Средние ориентировочные значения интенсивности отказа для конденсаторов разных типов

Тип конденсатора	$\lambda \cdot 10^6 \text{ час}^{-1}$
Электролитические	2,1 — 4,4
алюминиевые . . .	
Слюдяные	0,29 — 1,5
Керамические	0,49 — 0,65
Бумажные	0,9 — 1,4

анодами при 20° и 100° С, дали следующие средние значения интенсивности отказов:

при 20° С	0,75 · 10 ⁻⁶	час ⁻¹
при 100° С	2,5 · 10 ⁻⁶	час ⁻¹

Эти данные получены в результате испытания при 20° С 900 шт. конденсаторов с общей наработкой 2 000 000 штук-часов и при 100° С 1200 шт. конденсаторов с общей наработкой 3 375 000 штук-часов. Испытания проводились при полной нагрузке нормированным напряжением постоянного и переменного тока. За отказ принимались потеря емкости, короткое замыкание или резкое увеличение тока утечки.

По данным, приведенным в статье Аллисона и др. (W. M. Allison, S. W. Bubriski, H. D. Hazzard and R. J. Millard) [Л. 91], для интенсивности отказов сухих танталовых электролитических конденсаторов и жидкостных конденсаторов с объемно-пористыми анодами можно вычислить следующие средние значения (табл. 15-8).

Таблица 15-8

Средние значения интенсивности отказов сухих и жидкостных танталовых электролитических конденсаторов

Наименование конденсаторов	$\lambda \cdot 10^6, \text{ час}^{-1}$	
	25° С	85° С
Сухие танталовые	0,76	3,8
Жидкостные танталовые с объемно-пористыми анодами	0,3	2,3

Интенсивность отказов танталовых электролитических конденсаторов сильно зависит от отношения фактически приложенного к конденсаторам напряжения к величине номинального рабочего напряжения и от температуры, при которой эксплуатируются конденсаторы.

Типичные зависимости интенсивности отказов от напряжения и температуры для жидкостных танталовых электролитических конденсаторов с объемно-пористыми анодами, по данным тех же авторов [Л.91], приведены на рис. 15-32 и 15-33.

Получение общих закономерностей, подобных представленным на рис. 15-32 и 15-33, имеет большое практическое значение, так как позволяет проводить в дальнейшем испытания для определения интенсивности отказов в форсированных режимах, затрачивая меньше времени и средств.

Исследования танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов не дали еще достаточно достоверных значений интенсивности отказов. Конструкция этих конденсаторов и прежде всего отсутствие в них жидких электролитов позволяют ожидать для них более высокой надежности.

В испытаниях 583 шт. оксидно-полупроводниковых конденсаторов, проведенных Миллардом (R. J. Millard) [Л. 95], при температурах + 85° и + 125° С под полным номинальным напряжением длительно до 10 000 ч с общей наработкой 1 167 341 штук-часов было получено 2 полных отказа (1 — потеря емкости и 1 — короткое за-

мыкание) и 4 отказа вследствие увеличения тока утечки за допускаемые пределы.

По данным испытаний Аллисона и др. [Л. 91], интенсивность отказов оксидно-полупроводниковых конденсаторов быстро возрастает с повышением напряжения и температуры.

Эти авторы также указывают, что интенсивность отказов оксидно-полупроводниковых конденсаторов, в отличие от других конденсаторов, сильно зависит от сопротивления цепи, в которую они включены. При уменьшении сопротивления цепи с 3 ом на вольт рабочего

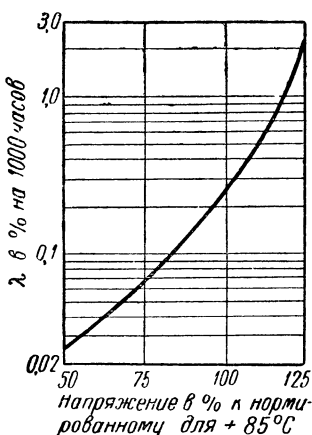


Рис. 15-32. Зависимость интенсивности отказов жидкостных танталовых конденсаторов от величины напряжения

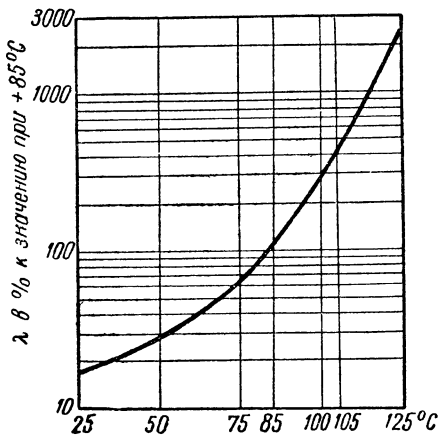


Рис. 15-33. Зависимость интенсивности отказов жидкостных танталовых конденсаторов от температуры

напряжения конденсатора до 0,1 ом на вольт интенсивность отказов возрастает в 10 раз.

Приведенные в настоящем параграфе данные об интенсивности отказов электролитических конденсаторов следует рассматривать как ориентировочные, дающие представление о порядке этой важной величины и ее зависимости от условий эксплуатации.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

§ 16-1. Общие условия измерения характеристик электролитических конденсаторов

Главными параметрами, характеризующими качество электролитических конденсаторов, являются: ток утечки, емкость и тангенс угла потерь.

Специфические особенности электролитических конденсаторов, отличающие их от конденсаторов других типов, требуют особого подхода к измерению этих величин. Поскольку ток утечки электролитических конденсаторов сильно зависит от времени, прошедшего с момента наложения напряжения и величины наложенного напряжения, для получения сравнимых результатов следует производить измерения при вполне определенных условиях.

Обычно принято характеризовать электролитический конденсатор величиной тока утечки, устанавливающегося через определенный промежуток времени после наложения на конденсатор номинального рабочего напряжения постоянного тока. Действующие в СССР технические условия и ГОСТ предусматривают измерение тока утечки через 10 мин после наложения на конденсатор напряжения.

При проверке конденсаторов в производственных условиях нет необходимости выжидать установления тока в течение 10 мин. Если конденсаторы незадолго перед измерениями проходили вторичную формовку или включались на номинальное рабочее напряжение, ток утечки спадает до установившихся значений гораздо быстрее, и отсчет его значений обычно может быть произведен через 10—30 сек после включения конденсатора под напряжение.

При проверке конденсаторов, хранившихся без включения под напряжение, их предварительно присоединяют группами на 10 мин под номинальное рабочее напряжение, а затем, переключая по одному к измерительной установке, отсчитывают ток утечки через несколько секунд после включения.

При измерениях емкости и тангенса угла потерь полярных электролитических конденсаторов необходимо учитывать их униполярную электропроводность и зависимость тангенса угла потерь от напряженности постоянного и переменного поля в диэлектрике.

Для получения сравнимых результатов измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов обычно производят при напряжениях постоянного и переменного токов, близких к напряжениям, действующим в эксплуатационных условиях. Так, например, емкость и тангенс угла потерь конденсаторов на рабочее напряжение 450 в, для которых допускается пульсация с амплитудой 45 в при частоте 50 гц, должны измеряться при наложении на конденсаторы поляризующего напряжения постоянного тока в 405 в и напряжения переменного тока в 45 в.

Соблюдение установленного техническими условиями соотношения напряжений постоянного и переменного токов особенно важно при измерениях тангенса угла потерь электролитических конденсаторов, так как эта величина зависит от напряженности постоянного и переменного поля в оксидном слое.

Емкость электролитических конденсаторов определяется толщиной оксидного слоя и практически не зависит от напряженности постоянного и переменного поля, вследствие чего при измерении емкости можно произвольно установить соотношение и величину напряжений постоянного и переменного тока, соблюдая только следующие условия: амплитуда пульсации не должна превосходить величины

поляризирующего напряжения, сумма поляризирующего напряжения и амплитуды пульсации не должна превосходить величины номинального рабочего напряжения и величина напряжения пульсации должна быть ограничена так, чтобы за время измерения не имело места изменение емкости из-за нагревания конденсатора и формовки катода.

При очень низких напряжениях переменного тока (порядка 2—3 в), при которых естественный оксидный слой запирает переменный ток в отрицательный полупериод, емкость полярных алюминиевых конденсаторов с алюминиевыми катодами может измеряться и без наложения поляризирующего напряжения. Также без поляризирующего напряжения может измеряться емкость танталовых полярных электролитических конденсаторов с формованными катодами, если амплитуда напряжения, при котором производится измерение, меньше напряжения формовки катода.

Емкость полярных и пусковых электролитических конденсаторов измеряется на неполяризованных мостах переменного тока.

Поскольку ток утечки, емкость и тангенс угла потерь электролитических конденсаторов сильно зависят от температуры, перед измерениями конденсаторы должны быть достаточно долго выдержаны при той температуре, при которой требуется определить их характеристики.

§ 16-2. Измерения тока утечки

Сопротивление изоляции электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов относительно низко, вследствие чего при номинальном рабочем напряжении через конденсатор протекают довольно значительные токи утечки.

Обычный интервал значений токов утечки, подлежащих измерениям при проверке промышленных типов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов, составляет от 0,1 мка до 10 ма.

Измерения тока утечки производятся при наложении на конденсатор, соединенный последовательно с измерительным прибором номинального напряжения постоянного тока. В качестве источника питания измерительной схемы могут быть использованы аккумуляторная батарея или ламповый выпрямитель с хорошо стабилизированным напряжением.

Принципиальная схема для измерения тока утечки представлена на рис. 16-1. На этой схеме C_x — испытуемый электролитический конденсатор, A — мног шкальный прибор для измерения тока, V — вольтметр постоянного напряжения.

При измерении тока утечки на конденсатор подается номинальное рабочее напряжение и переключением шунта прибора выбирается шкала, на которой может быть произведен отсчет тока утечки с достаточной точностью.

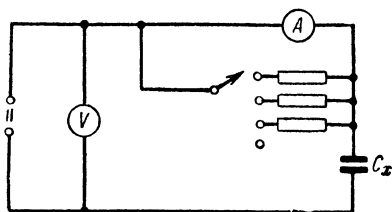


Рис. 16-1. Принципиальная схема для измерения токов утечки

§ 16-3. Измерение емкости и тангенса угла потерь

Для измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов применяются мостовые схемы. При выборе мостовой схемы для измерения электролитических конденсаторов следует учитывать необходимость перекрытия весьма широкого интервала по значениям емкости и тангенса угла потерь. Из большого числа возможных мостовых схем наиболее широкое применение получила схема поляризованного моста, изображенная на рис. 16-2.

На этом рисунке C_x — испытуемый электролитический конденсатор, C_n — эталонный конденсатор, R_2 — переменное сопротивление, R_1 — постоянное сопротивление, R_3 — переменное сопротивление, L — катушка индуктивности, C_1 — блокирующий конденсатор и G — индикатор.

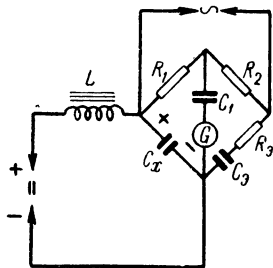


Рис. 16-2. Схема поляризованного моста для измерения емкости и тангенса угла потерь

При измерениях на конденсатор C_x подается поляризующее напряжение постоянного тока U_+ , а на мост — напряжение переменного тока U_- , причем желательно, чтобы U_+ и U_- могли варьироваться в широких пределах. В цепь источника постоянного тока включается катушка индуктивности для того, чтобы блокировать его от переменного тока. Поскольку катушка индуктивности приключена параллельно к ветви моста, в которую включен конденсатор C_x ,

индуктивность катушки L должна быть выбрана так, чтобы соблюдалось условие:

$$\omega L \gg \frac{1}{\omega C_x}.$$

В цепь индикатора включается последовательно конденсатор C_1 , предназначенный для того, чтобы блокировать постоянный ток в плече R_1 .

В качестве эталонного конденсатора C_n должен быть использован конденсатор, практически не имеющий потерь.

Если учесть, что в лучших электролитических конденсаторах тангенс угла потерь имеет значение не менее 0,02, то эталонный конденсатор с тангенсом угла потерь меньше 0,0005 не приведет к сколь угодно заметной погрешности в измерениях. Вследствие этого в мостах для электролитических конденсаторов в качестве эталонных конденсаторов с успехом применяются конденсаторы с диэлектриком из стирофлексной пленки. Такие конденсаторы отличаются малым температурным коэффициентом емкости, высокой стабильностью емкости во времени и имеют тангенс угла потерь, не превосходящий 0,0002—0,0003.

Условия равновесия моста, изображенного на рис. 16-2, могут быть выражены уравнением:

$$\frac{R_1}{R_x + j \frac{1}{\omega C_x}} = \frac{R_2}{R_3 + j \frac{1}{\omega C_3}}, \quad (16-1)$$

где

R_x — последовательное эквивалентное сопротивление потерь электролитического конденсатора и

C_x — последовательная емкость электролитического конденсатора.

После простых преобразований это уравнение приводится к виду:

$$R_1 R_3 - R_2 R_x + j \left(\frac{R_1}{\omega C_3} - \frac{R_2}{\omega C_x} \right) = 0. \quad (16-2)$$

Приравнявая вещественную и мнимую части уравнения (16-2) нулю, получим:

$$C_x = C_3 \frac{R_2}{R_1}; \quad (16-3)$$

$$R_x = R_3 \frac{R_1}{R_2}. \quad (16-4)$$

Тангенс угла потерь конденсатора выражается через последовательную емкость и последовательное сопротивление уравнением:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_x R_x. \quad (16-5)$$

Подставляя в это уравнение значения C_x и R_x из уравнений (16-3) и (16-4), получим:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_3 R_3. \quad (16-6)$$

Как видно из уравнений (16-3) и (16-6), C_x при постоянном R_1 пропорционально R_2 и $\operatorname{tg} \delta$ пропорционален R_3 .

Это обстоятельство позволяет градуировать в мостах для измерения электролитических конденсаторов переменное сопротивление R_3 в единицах емкости, а переменное сопротивление R_2 — в единицах тангенса угла потерь.

В качестве индикатора в мостах для измерения электролитических конденсаторов применяются: ламповый вольтметр, стрелочный прибор постоянного тока, включенный через сухой выпрямитель, или электронная лампа — «магический глаз».

Для повышения чувствительности моста индикатор часто включается через усилитель.

Измерения емкости и тангенса угла потерь электролитических конденсаторов обычно производятся при частоте 50 гц.

Мосты для электролитических конденсаторов должны обеспечивать измерения емкости в интервале от 1 до 5000 мкф.

Если учесть необходимость определения тангенса угла потерь и при низких температурах, то интервал значений тангенса угла потерь, подлежащий измерениям на мосте, будет составлять от 0,01 до 5.

Для того чтобы сохранить достаточно высокую точность измерений в столь широком интервале значений емкости и тангенса угла

потерь, мосты для электролитических конденсаторов делают многодиапазонными. С этой целью употребляют несколько эталонных конденсаторов с различными значениями емкости, каждый из которых может включаться в плечо моста при помощи специального переключателя диапазона. Изменение емкости эталонного конденсатора C_z , как видно из уравнений (16-3) и (16-6), изменяет диапазон измерений емкости и тангенса угла потерь пропорционально емкости эталонного конденсатора.

Изменение диапазона измерений по емкости может быть достигнуто также при постоянной емкости эталонного конденсатора путем применения набора сопротивлений R_1 , включаемых в схему моста диапазоным переключателем. Такие мосты также применяются для

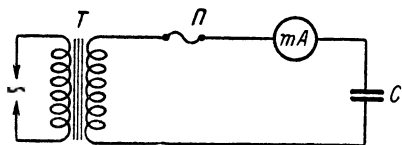


Рис. 16-3. Схема для измерения эффективной емкости

измерений электролитических конденсаторов, однако они обычно допускают измерение тангенса угла потерь в более узком интервале.

В целях упрощения и ускорения испытаний электролитических конденсаторов мостовые схемы для измерений емкости и тангенса угла потерь по схеме рис. 16-2 обычно комбинируют со схемой рис. 16-1,

используя один и тот же источник постоянного тока для измерения тока утечки и поляризации электролитического конденсатора при измерениях емкости и тангенса угла потерь. Такие комбинированные установки представляют значительные удобства, позволяя на одном приборе измерить все основные характеристики электролитического конденсатора.

В условиях массового производства при установившейся технологии и налаженном пооперационном контроле часто можно ограничиться для всех выпускаемых конденсаторов только проверкой емкости, а тангенс угла потерь измерять выборочно на определенной части конденсаторов каждой партии.

Для быстрых измерений емкости мостовые схемы не представляют достаточных удобств, так как требуют некоторого времени для установления равновесия. Вследствие этого для таких измерений могут применяться простые схемы, в которых емкость определяется по силе переменного тока, протекающего через конденсатор при наложении на него переменного напряжения определенной величины.

Для определения емкости по этому способу применяют устройство, схематически изображенное на рис. 16-3. На этом рисунке T — трансформатор, C — испытуемый электролитический конденсатор, mA — миллиамперметр переменного тока и P — предохранитель.

Сила тока через конденсатор

$$I = \frac{U_{\sim}}{z},$$

где $U_{\sim}$ — величина напряжения переменного тока и $z = \frac{1}{\omega C_{\text{эфф}}}$; поэтому:

$$C_{\text{эфф}} = \frac{I}{U_{\sim \omega}}. \quad (16-7)$$

Таким образом, при постоянном значении напряжения переменного тока и определенной частоте эффективная емкость конденсатора пропорциональна силе тока, вследствие чего шкала миллиамперметра может быть градуирована в единицах емкости.

Из приведенных данных видно, что рассматриваемый метод позволяет измерять эффективную емкость конденсатора.

Для того чтобы оценить, в какой мере эффективная емкость $C_{\text{эфф}}$ отличается от последовательной емкости C_r , измеряемой на мостовой схеме рис. 16-2, следует иметь в виду, что

$$C_{\text{эфф}} = \frac{C_r}{\sqrt{1 + \tan^2 \delta}}.$$

Поскольку тангенс угла потерь современных электролитических конденсаторов при температуре выше 20—25° С и частоте 50 гц не превосходит 0,15, эффективная емкость отличается от емкости, измеренной на мосте, не более чем на 1%.

Поскольку измерения по этому методу производятся на переменном токе, он пригоден для неполярных конденсаторов и сухих алюминиевых и танталовых конденсаторов с катодами, на которых имеется оксидный слой, запирающий в отрицательный полупериод напряжение, при котором производится измерение. Вследствие этого для полярных конденсаторов при таких измерениях положительный результат получается, если напряжение переменного тока не превосходит 2—3 в.

Это ограничение может быть снято, если при измерениях емкости предусмотреть наложение на электролитический конденсатор поляризующего напряжения постоянного тока.

Для измерений емкости таким способом может быть использована схема рис. 16-4. На этом рисунке T_1 и T_2 — трансформаторы, R_1 и R_2 — переменные сопротивления, B — выпрямительная лампа, $\mathcal{L}$ — сигнальная лампа накаливания, L — катушка индуктивности, $V_{\sim}$ — вольтметр переменного напряжения, $V_{\sim}$ — вольтметр переменного напряжения, mA — миллиамперметр переменного тока, C — конденсатор большой емкости с диэлектриком из пропитанной бумаги или стирофлекса, блокирующий постоянный ток, C_x — испытуемый электролитический конденсатор и Π — предохранитель.

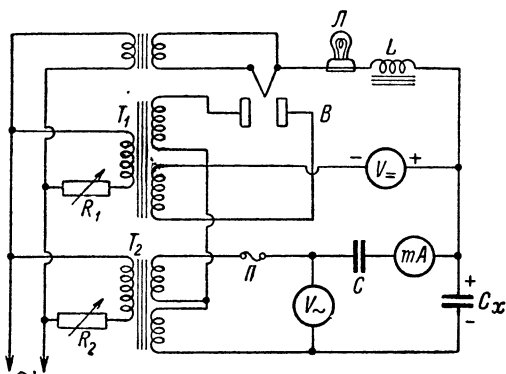


Рис. 16-4. Схема для измерения эффективной емкости при наложении на конденсатор поляризующего напряжения

Как видно из рис. 16-4, на электролитический конденсатор может быть подано регулируемое напряжение постоянного тока, величина которого измеряется по вольтметру $V_{\sim}$, и регулируемое напряжение переменного тока, величина которого определяется по показаниям вольтметра $V_{\sim}$. Однако, поскольку емкости конденсаторов C_x и C включены последовательно, величина напряжения переменного тока, приложенного к электролитическому конденсатору, устанавливается из соотношения:

$$U_{\sim} = \frac{E_{\sim} C}{C + C_x},$$

где $E_{\sim}$ — показания вольтметра переменного тока.

Сила тока I , показываемая миллиамперметром mA , может быть определена уравнением:

$$I = \omega \frac{CC_x}{C + C_x} E_{\sim}.$$

Если решить это уравнение относительно C_x , то получим:

$$C_x = \frac{IC}{\omega E_{\sim} C - I}. \quad (16-8)$$

Из уравнения (16-8) видно, что эффективная емкость электролитического конденсатора C_x , при постоянном значении напряжения переменного тока, однозначно связана с силой тока I . Вследствие этого шкала миллиамперметра mA может быть градуирована в единицах емкости и рассматриваемый метод может быть использован для прямого измерения эффективной емкости электролитических конденсаторов. Схема этого прибора требует, чтобы соблюдалось условие:

$$C \gg C_x.$$

Вследствие этого в приборах на широкий интервал емкостей приходится применять блокирующие конденсаторы очень большой емкости, что увеличивает габариты и повышает стоимость установки.

Измерения емкости и тангенса угла потерь неполярных электролитических конденсаторов и электролитических конденсаторов переменного тока выполняются теми же методами, что и измерения полярных электролитических конденсаторов. При этих измерениях наложение на конденсаторы поляризующего напряжения постоянного тока не является обязательным.

§ 16-4. Эксплуатационные испытания электролитических конденсаторов

Важнейшими эксплуатационными испытаниями являются испытания, при которых наблюдаются изменения основных электрических характеристик конденсаторов при длительном воздействии напряжения постоянного и переменного токов в различных условиях окружающей среды.

Такие испытания позволяют определять влияние качества материалов, технологии и конструкции конденсаторов на скорость изме-

нения характеристик и срок службы в различных условиях эксплуатации.

Обычно эксплуатационные испытания ведут при наложении на электролитические конденсаторы регулируемого напряжения постоянного и переменного токов.

Для таких испытаний группы конденсаторов на одинаковое рабочее напряжение включаются в схему, изображенную на рис. 16-5. На этом рисунке T_1 , T_2 и T_3 — трансформаторы, Ba — автотрансформаторы, регулирующие напряжения постоянного и переменного тока, B — выпрямительная лампа, $\mathcal{L}$ — сигнальная лампа накаливания, $V_{\sim}$ — вольтметр переменного напряжения, $V_{=}$ — вольтметр постоянного напряжения, K — рубильник, включающий конденсаторы в цепь переменного тока и C — группы испытываемых электролитических конденсаторов.

При испытаниях электролитические конденсаторы включаются группами одинаковой емкости, как показано на рис. 16-5, в цепь переменного тока последовательно. Вследствие этого величина наложенного на каждую группу напряжения переменного тока равна половине значения, показываемого вольтметром $V_{\sim}$. Напряжение постоянного тока, наложенное на каждую группу конденсаторов, измеряется вольтметром $V_{=}$. Сигнальная лампа $\mathcal{L}$ служит индикатором короткого замыкания в группах испытываемых конденсаторов и защищает в случае пробоя источник постоянного тока. Для проведения длительных испытаний в различных условиях окружающей среды группы электролитических конденсаторов, включенных по схеме рис. 16-5, устанавливаются в термостаты или камеры влажности с заданными контролируемыми режимами по температуре и влажности.

Периодически конденсаторы отключаются и вынимаются из установок для проведения всесторонних испытаний, в которых определяются изменения тока утечки, тангенса угла потерь, морозостойкости, а также сохранность уплотнения, целостность клапанов и т. п. По результатам таких испытаний и наблюдениям за стабильностью параметров конденсаторов при хранении делаются выводы об уровне технологии, качестве конструкций и сроке службы конденсаторов.

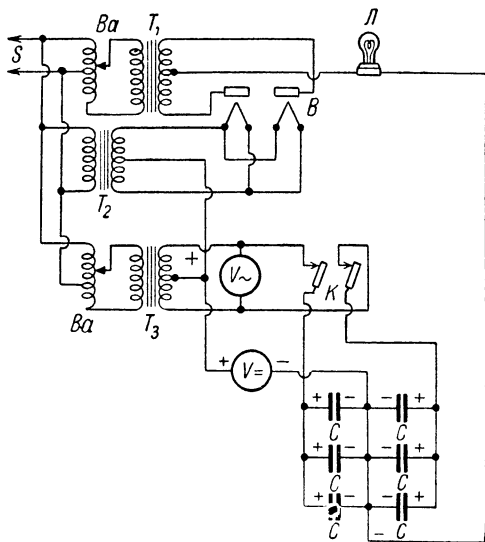


Рис. 16-5. Схема для испытания электролитических конденсаторов на срок службы

ЛИТЕРАТУРА

1. Günterschulze A. und Betz H., Electrolyt Kondensatoren, zweite, verbesserte Aufgabe, Technischer Verlag H. Cram, 1952.
2. Ренне В. Т. и Шляхтер Л. Г., Исследование процесса оксидирования алюминиевых анодов для электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1936, т. 6, вып. 10.
3. Bär W., Die Funkenspannung der elektrolytischen Ventilwirkung, Zs. Phys., 1935, B. 98, H. 3 und 4.
4. Cabrera N. and Mott N. F., Theory of the Oxidation of Metals, Reports on Progress in Physics, 1948—1949, v. XII.
5. Vermilyea D. A., The Formation of Anodic Oxide Films on Tantalum in Non—Aqueous Solutions, Acta Metallurgica, 1954, v. 2, № 3.
6. Vermilyea D. A., The Kinetics of Formation and Structure of Anodic Oxide Films on Tantalum, Acta Metallurgica, 1953, v. 1, p. 282.
7. Young L., Anodic Oxide Films on Tantalum Electrodes, Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, № 374.
8. Haring H. E., The Mechanism of Electrolytic Rectification, Jour. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, № 1.
9. Vermilyea D. A., The Effect of Metal Surface on the Anodic Oxidation of Tantalum, Acta Metallurgica, 1954, v. 2, № 3.
10. Dewald J. F., The Effects of Space Charge on the Rate of Formation of Anodic Films, Acta Metallurgica, 1954, v. 2, № 3.
11. Dewald J. F., A Theory of the Kinetics of Formation of Anode Films at High Fields, Jour. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, № 1.
12. Vermilyea D. A., The Kinetics of Formation of Anodic Ta_2O_5 — Futher Studies, Jour. Electrochem. Soc., 1955, v. 102, № 11.
13. Bean C. P., Fischer J. C. and Vermilyea D. A., Ionic Conductivity of Tantalum Oxide at very High Fields, Phys. Rev., 1956, v. 101, № 2.
14. Young L., Anodic Oxide Films, Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 400.
15. Bray A. R., Jacobs P. W. and Young L., Ionic Conduction at High Electric Field Strength in Tantalum Pentoxide, Proceed. Phys. Soc., 1958, v. 71, № 459.
16. Dewald J. F., Transient Effects in the Ionic Conductance of Anodic Oxide Films at High Fields, Phys. and Chem. of Solids, 1957, v. 2, № 1.
17. Vermilyea D. A., Ionic Conductivity of Anodic Films at High Field Strength. Transient Behavior, Jour. Electrochem. Soc., 1957, v. 104, № 7.
18. Young L., Kinetics Formation of Anodic Oxide Films on Zirconium, Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 436.
19. Ulrich und Günter, Die Sprünge der Formierungsgradienten bei der Oxidschichtbildung von Aluminium und Tantal in wässrigen Elektrolyten, Wissensch. Zs. Hochschule für Elektrotechnik, Ilmenau, 1957, H. 1.
20. Акимов Г. В., Томашов Н. Д. и Тюкина М. Н., Исследование процесса анодной обработки самолетных деталей из алюминиевых сплавов. Сборник статей «Ускоренные методы защиты изделий от коррозии». Изд. АН СССР, 1946.

21. То м а ш о в Н. Д. и Т ю к и н а М. Н., Исследование процессов анодного окисления алюминия в серной кислоте. Тюкина М. Н. и То м а ш о в Н. Д., Электрохимическое исследование анодных пленок на алюминии. То м а ш о в Н. Д. и Б я л о б ж е с к и й А. В., О некоторых закономерностях роста анодной окисной пленки на алюминии в растворе серной кислоты. Сборник статей «Исследования по коррозии металлов». Изд. АН СССР, 1951.

22. Р о з е н ф е л ь д И. Л., Л а н ц е в а Е. Н. и К а л и н и н а Е. И., Анодное окисление циркония, ЖФХ, 1960, т. XXXIV, вып. 5.

23. V e r m i l y e a D. A., Growth of Anodic Ta_2O_5 Films during Illumination with Ultraviolet Light, Jour. Appl. Phys., 1955, v. 26, № 4.

24. Д а н к о в П. Д., К о ч е т к о в А. А. и Ш и ш а к о в Н. А., Оксидные пленки на металлах, Изв. АН СССР, 1942, № 5.

25. Ф р и д л я н д Р. М. и Д е р я г и н Б. В., Измерение показателя преломления тонких пленок окиси алюминия, ЖТФ, 1946, т. 16, вып. 3.

✓ 26. Д е р я г и н Б. В. и Ф р и д л я н д Р. М., О толщине пленки окисла, образующегося на алюминии при его формовке в электролитах 1-й группы, ЖТФ, 1948, т. 18, вып. 11.

27. V a n G e e l W. Ch. and S c h e l e n J. J., Some Properties of Oxide Layers Produced on Aluminium by Electrolytic Oxidation, Philips Research Reports, 1957, v. 12, № 3.

28. Y o u n g L., The Determination of the Thickness, Dielectric Constant and Other Properties of Anodic Oxide Films on Tantalum from the Interference Colours, Proceed. Royal Soc., 1958, v. 244, № 1236.

29. L u n c h i c k A. and P e a b o d y C., Investigation of Columbium as an Electrolytic Capacitore Anode, Proceed. 1960. Electron. Components Conference, Washington D. C., may 1960.

30. P o l l i n g J. J. and C h a r l e s b y A., Analysis of the Formation Current in Electrolytic Oxidation of Zirconium, Proceed. Phys. Soc., sec. B., 1954, v. 67, part 3, № 411 B.

31. G r ü n e r t H., Die Elektrolytische Ventilwirkung in geschmolzene Salzen, Zs. Phys., 1934, H. 1 und 2.

32. B u r g e r s W. G., C l a a s s e n A. und Z e r n i k e J., Über die chemische Natur der Oxidschichten, welche sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden, Zs. Phys., 1932, H. 9 und 10.

33. V e r w e y E. J. W. The Structure of the Electrolytical Oxide Layer on Aluminium, Zs. Kristal., 1935, v. 91, s. 317.

34. B u r n h a m J., Dielectric Films in Aluminium and Tantalum Electrolytic and Solid Tantalum Capacitors, IRE Trans, Component Parts, 1957, v. Cp- 4, № 3.

35. Г у т и н С. С., Исследование электрических свойств тонких оксидных пленок методом газоразрядной плазмы, ЖТФ, 1950, т. 20, вып. 10.

36. B e r r y R. W. and S l o a n D. J., Printed Tantalum Capacitors, Proceed. IRE, 1959, v. 47, № 6.

37. Б е л о в а А. П., Г о р с к а я Л. Г. и З а к г е й м Л. Н., Электрические свойства тонких оксидных слоев на алюминии, тантале и цирконии, ФТТ, 1961, т. 3, вып. 6.

38. D o b i a š A., K r a m p L. und L e b e d i n s k a j a O., Eine elektroosmotische Theorie des elektrolytischen Gleichrichters, Zs. Phys., 1930, v. 61, H. 11 und 12.

39. З а к г е й м Л. Н., Электролитические конденсаторы, Госэнергонздат, 1954.

40. M ü l l e r W. J. und K o n o p i c k y K., Zur Kenntnis des anodischen Verhaltens des Aluminiums, Zs. Phys. Chemie, 1929, B. 141, H. 5 und 6.

41. V e r m i l y e a D. A., On the Mechanism of Electrolytic Rectification, Jour. Appl. Phys., 1956, v. 27, № 8.

42. Y o u n g L., The Contribution of Microfissures to the Dielectric Losses of Anodic Oxide Films on Tantalum and Zirconium and their Role in Electrolytic Rectification, Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 437.

43. S c h o l t e J. W. A. and v a n G e e l W. Ch., Impedances of the Electrolytical Rectifier, Philips Research Reports, 1953, v. 8, № 1.

44. K o b a y a s h i M., Foil Type Solid Electrolytic Capacitor for High

- Temperature Use, Proceed. 1959 Electron. Components Conference, Philadelphia, Pa, may 1959.
45. Sasaki Y., p-i-n Junction in the Anodic Oxide Film of Tantalum, Phys. and Chem. of Solids, 1960, v. 13, № 3/4.
 46. Smith A. W., On the Mechanism of Electrolytic Rectification, Canadian Jour. Phys., 1957, v. 35, № 9.
 47. Schmidt P. F., Hubert F. and Schwarz R. F., Ion Size Effect and Mechanism of Electrolytic Rectification, Phys. and Chem. of Solids, 1960, v. 15, № 3/4.
 48. Taylor R. J. and Haring H. E., A Metal—Semiconductor Capacitor, Jour. Electrochem. Soc., 1956, v. 103, № 11.
 49. Тареев Б. М. и Лернер М. М., К теории односторонней проводимости оксидной пленки на алюминии, ФТТ, 1960, т. 2, вып. 10.
 50. Luncheon A., Non Precision Capacitors, Electronics, 1960, v. 33, № 11.
 51. Морозов И. И., Характеристики рабочих электролитов электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1941, № 1.
 52. Wachenhausen C., Frequenzgang und Ersatzschaltbild des Elektrolytkondensators, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik, 1941, B. 57, H. 5.
 53. Закгейм Л. Н., Температурная зависимость емкости электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1950, т. 20, вып. 2.
 54. Гутин С. С., Метод повышения морозостойкости электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1949, т. 19, вып. 5.
 55. Морозов И. И. Температурные и частотные характеристики электролитических конденсаторов, «Радиотехника», 1955, № 5.
 56. Nguyen Thien-Chi et Vergnolle J., Une Nouvelle Piece Détachée Miniature le Condensateur Electrolytique au Tantale, L'Onde Electrique, 1955, t. XXXV, № 336—337.
 57. Закгейм Л. Н., Расчет плоского анода танталового объемно-пористого электролитического конденсатора, ЖТФ, 1957, т. 27, вып. 8.
 58. Морозов И. И., Тепловые потери и тепловой режим в электролитических конденсаторах, ИЭСТ, 1937, № 9.
 59. Закгейм Л. Н., Тепловой расчет электролитического конденсатора, ЖТФ, 1940, т. 10, вып. 21.
 60. Мак-Адамс В., Теплопередача, ОНТИ, 1936.
 61. Петровский А. А., Исследование алюминия для высоковольтных электролитических конденсаторов, «Легкие металлы», 1937, № 10.
 62. Murrisset G., Influence of the Impurities in the Foil, Electrolyte and Paper in the Electrolytic Capacitor, Jour. Electrochem. Soc., 1952, v. 99, № 7.
 63. Ляликов Ю. С., Физико-химические методы анализа, Metallurgizdat, 1951.
 64. Katona J., Methods for Increasing the Specific Capacity of Electrolytic Capacitors, Acta Technica Acad. Scient. Hungaricae, 1959, t. XXIV, № 3—4.
 65. Werner P., Über die Oberflächenvergrößerung von Aluminium bei Electrolytkondensatoren, Nachrichtentechnik, 1958, B. 8, № 6.
 66. Годес Л. Г. и Гутин С. С., Электролитические конденсаторы с металлизированной тканью, ЖТФ, 1945, т. 15, вып. 10.
 67. Закгейм Л. Н. и Николаева Г. Д., Динамическая формовка алюминия для электролитических конденсаторов, ИЭСТ, 1938, № 7.
 68. Одынец Л. Л., Закономерности формовки переменным током алюминиевых анодов для электролитических конденсаторов, Изв. высш. учебн. завед. «Энергетика», 1958, № 7.
 69. Одынец Л. Л., Электрические процессы, протекающие в электролитических ячейках при формовке алюминия переменным током, Изв. высш. учебн. завед. «Энергетика», 1959, № 7.
 70. Тареев Б. М. и Лернер М. М., Непрерывное оксидирование переменным током анодной фольги для электролитических конденсаторов, «Электричество», 1959, № 6.

71. Тареев Б. М. и Лернер М. М., Исследование процесса формовки алюминиевой фольги для электролитических конденсаторов на трехфазном переменном токе промышленной частоты, Изв. высш. учебн. завед. «Энергетика», 1959, № 5.

72. Лернер М. М., Трехфазная динамическая формовка анодной фольги для электролитических конденсаторов, Изв. высш. учебн. завед. «Энергетика», 1959, № 7.

73. Лернер М. М., Некоторые вопросы трехфазной динамической формовки переменным током, Изв. высш. учебн. завед. «Энергетика», 1959, № 11.

74. Гутин С. С., Морозостойкий электролитический конденсатор, ИЭСТ, 1939, № 5.

75. Гутин С. С., О рабочем электролите для электролитических конденсаторов, ЖТФ, 1945, т. 15, вып. 10.

76. Закей Л. Н., Малогабаритные конденсаторы постоянной емкости для аппаратуры с полупроводниковыми приборами, Сборник статей «Полупроводниковые приборы и их применение», Изд., «Советское Радио», 1956.

77. Грачева Г. М., Закей Л. Н. и Сафонов В. Ф., Электролитические конденсаторы для установок импульсного освещения, «Успехи научной фотографии», Изд. АН СССР, 1959, т. 6.

78. Hautz C. C. and Karlik S., Some Properties of Tantalum Related to Performance of Tantalum Solid Electrolytic Capacitors, Proceed. 1959 Electron. Component Conference, Philadelphia, Pa, may 1959.

79. Fincham C. J. B. and Martin G. L., Purification of Tantalum Anodes during Sintering, Jour. Electrochem. Soc. 1960, v. 107, № 7.

80. Roberts W. H., Up-Grading Tantalum Capacitors, IRE Wescon Convention Record, 1958, p. 6, August 19—22.

81. Warner D. F., Application of Tantalum Electrolytic Capacitors, IRE Trans. Comp. Parts, 1955, № 4.

82. McLean D. A. and Power F. S., Tantalum Solid Electrolytic Capacitors, Proceed. IRE, 1956, v. 44, № 7.

83. Power F. S., Miniature Tantalum Solid Electrolytic Capacitors, Bell Laboratory Record, 1957, v. 35.

84. Nguyen Thien-Chi, Les Condensateurs Electrolytiques au Tantale à Electrolyte Solide, L'Onde Electrique, 1959, t. XXXIX, № 383.

85. Danko S. F., Doney W. L. and McNaul J. P., The Micro-module: A Logical Approach to Microminiaturization, Proceed. IRE, 1959, v. 47, p. 894.

86. Hennig W., Wege zur Micro-Miniaturisierung, Elektronik, 1960, № 6.

87. McQuay R., Micromodules . . . Today and Tomorrow, Radio—Electronics, 1960, v. XXXI, № 2.

88. Fraioli A. V., Recent Advances in the Solid—State Electrolytic Capacitor, IRE Trans. Component Parts, 1958, v. cP—5, № 2.

89. Huber F. and Haas W., Printed Aluminium Capacitors, Proceed. IRE, 1960, v. 48, № 8.

90. Aluminium Oxide Capacitors Take 500 c. Electronics, 1960, № 34.

91. Allison W. M., Bubriski, S. W., Hazzard H. D. and Millard R. J., Symposium on Tantalum Capacitors, IRE Trans. Component Parts, 1960, v. cP—7, № 3.

92. Теория надежности в области радиоэлектроники. Терминология, изд. АН СССР, 1962.

93. Надежность наземного радиоэлектронного оборудования (пер. с англ. под ред. Н. М. Шулейкина), Изд. «Советское Радио», 1957.

94. Vander Hamm R. L., Component Part Failure Rate Analysis for Prediction of Equipment Mean Life, 1958, IRE Convention Record, part 6, p. 72.

95. Millard R. J., Reliability Data on Solid Tantalum Capacitors, Proceed. 1958 Electron. Components Conference, p. 21.

96. Young L., Anodic Oxide Films on Niobium: Thickness, Dielectric Con-

stant, Dispersion, Reflection Minima, Formation Field Strength and Surface . Canadian Journ. of Chemistry, 1960, v. 38, p. 1141.

97. Белова А. П. и Королев Н. В., Исследование структуры свойств анодных оксидных слоев на ниобии и цирконии, ЖТФ, 1963.

98. Huber F. and Blossom J., Titanium Printed Capacitors for miniaturization, IRE Trans. Component Parts, 1961, v. CP-8, № 2, p. 80

99. Реклама фирмы Fuji Tsushinki, Electronics, 1962, v. 35, № 45.

100. Сообщение фирмы Sprague, Electronics, 1962, v. 35, № 33.

101. Raas W., Silicon Dioxide as Dielectric in Solid Electrolyte Capacitors, Jour. Electrochem. Soc., 1962, v. 109, № 12.

102. Ренне В. Т., Электрические конденсаторы, Госэнергоиздат,

103. Deely P. M., Electrolytic Capacitors, Cornell-Dubilier, 1938.

104. Georgiev A. M., The Electrolytic Capacitor, Murray Hill Books, 1945.

105. Dummer G. W. A. and Nordenberg H. M., Fixed and Variable Capacitors, Mc Graw-Hill Book Co, 1960.

106. Franklin R. W., Electrolytic Capacitors, International Conference on Components and Materials used in Electronic Engineering, 12 th—16 th July 1961.

107. Young L., Anodic Oxide Films, Academic Press, London and York, 1961.
